Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

158. BAND, 5. HEFT

MIT 9 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 30. OKTOBER 1957)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1957

Z.anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 158 — **Inhaltsverzeichnis** — Heft 5

Originalabhandlungen — Seite

Wehber, P., Chelatometrie. XVI. Die komplexometrische Nebeneinanderbestimmung von Eisen(III)- und Aluminiumionen 321

Láng, B., and **L. Tavaszy,** Titration of Amidopyrine in non Aqueous Solvents. With 2 Figures in the text 339

Datta, S. K., and **P. Ghose,** Use of Organic Reagents in Inorganic Analysis. Part V. Paperchromatography of Some Metal Complexes of 1-Nitroso-2-hydroxy-3-naphtoic Acid. With 1 Figure in the text 347

Gamsjäger, H., und **R. Reichert,** Zur Kenntnis der Abtrennung geringer Magnesiummengen von Eisen mit Ammoniumsulfid. Mit 1 Textabbildung 356

Ziegler, M., O. Glemser und **E. Preisler,** Zur photometrischen Bestimmung von Kobalt als Tributylammoniumhexarhodanokobaltat(II) 358

Yamaguchi, Sh., und **T. Hori,** Magnetochemische und kristallographische Analyse der ferromagnetischen Oxyde mittels Elektronenbeugung. Mit 2 Textabbildungen 360

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Laboratorium der Metallhütte Mark A.G., Hamburg-Wilhelmsburg

Chelatometrie. XVI*

Die komplexometrische Nebeneinanderbestimmung von Eisen(III)- und Aluminiumionen

Von
PETER WEHBER

(Eingegangen am 4. April 1957)

1. Einleitung

Die Bestimmung des Eisens und des Aluminiums gehört mit zu den am häufigsten auszuführenden analytischen Operationen. Aus diesem Grunde fehlt es nicht an Versuchen, durch die zeitsparende Komplexometrie Vereinfachungen zu schaffen. Erstrebenswert erscheint, in derselben Probelösung Eisen neben Aluminium und gleich anschließend auch das Aluminium mit Chelatbildnern titrieren zu können. Solche Möglichkeiten werden in vorliegender Arbeit untersucht.

2. Literaturübersicht

Bisher sind nur wenige chelatometrische Simultanbestimmungen des Eisens und Aluminiums bekannt.

RINGBOM u. WÄNNINEN[11] schlagen vor, Eisen(III)-Ionen mit Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA)-Maßlösung gegen Salicylsäure bei $p_H \sim 2$ (Ameisensäurepuffer) zu titrieren. Dann wird ein Nitrilotriacetat (NTA)-Überschuß zugegeben und mit Natriumacetat auf $p_H \sim 5$ gepuffert. Die Rücktitration erfolgt mit Kupfer(II)-sulfatmaßlösung gegen Murexid unter photoelektrischer Endpunktsermittlung.

Beleganalysen werden nicht mitgeteilt.

Nach SAJÓ[12] lassen sich Eisen(III)-Ionen in Gegenwart kleinerer Aluminium-Ionenkonzentrationen mit ÄDTA-Maßlösung bei $p_H \sim 2$ titrieren, wenn man nur wenige Tropfen einer 20%igen Sulfosalicylsäurelösung als Konzentrationsindicator zusetzt. In diesem Falle wird die nachfolgende Aluminiumbestimmung durch den maskierend wirkenden Indicator nicht gestört.

Titrationsergebnisse werden nicht gegeben.

Nach einer Mitteilung von TER HAAR u. BAZEN[14] werden Eisen(III)-ionen mit ÄDTA-Maßlösung gegen Rhodanid als Indicator bei p_H 2 titriert. Bei dieser Acidität sollen Aluminiumionen nicht mit ÄDTA reagieren. Anschließend bestimmt man Aluminium indirekt durch

* Mitteilung XV dieser Reihe: diese Z. 158, 10 (1957).

Rücktitration eines gemessenen ÄDTA-Überschusses mit Thoriumnitratlösung gegen Alizarin S.

Bei den analogen Mikrotitrationen[6], für die ebenfalls keine Beleganalysen vorhanden sind, wird die Eisenbestimmung sogar im p_H-Bereich 2—3 und in der Hitze ausgeführt. Diese Aussage wird jedoch durch eine vor kurzem erschienene Veröffentlichung von Flaschka u. Mitarb.[5] eingeschränkt.

Theis[15] beschreibt in Ergänzung einer vorhergehenden Veröffentlichung[9] eine Nebeneinanderbestimmung geringer Mengen Eisen und Aluminium im Magnesit. Eisen(III)-ionen werden mit ÄDTA-Lösung gegen Chromazurol S (Geigy) bei 60° C und p_H 2 titriert. Anschließend ermittelt man den Aluminiumgehalt durch Titration mit ÄDTA-Lösung gegen denselben Indicator bei 80° C und p_H 4. Die Genauigkeit soll nach Theis beachtlich sein.

Es wird das Ergebnis einer Simultanbestimmung mitgeteilt.

Schwarzenbach[13] empfiehlt, Eisen(III)-ionen mit ÄDTA-Maßlösung gegen den Redoxindicator Variaminblau B-Base bei 40—50° C und p_H 2—3 zu titrieren[4]. Anschließend wird Aluminium gegen den p_M-Indicator Eriochromschwarz T bei p_H 7—8 bestimmt.

Überblickt man die Literatur der komplexometrischen Nebeneinanderbestimmung des Eisens und Aluminiums, so bleibt bei der Bedeutung dieses analytischen Problems erstaunlich, daß meist nur Andeutungen für eine Arbeitsweise vorhanden sind. Experimentelle Untersuchungen fehlen fast vollständig. Offensichtlich hat sich im Laufe der stürmischen Entwicklung der Komplexometrie herausgestellt, daß hier entgegen zu frühen Erwartungen doch größere Schwierigkeiten zu überwinden sind. Aus diesem Grunde scheint es zweckmäßig zu sein, die für eine chelatometrische Nebeneinanderbestimmung des Eisens und Aluminiums in Aussicht genommenen Titrationen einer eingehenden Überprüfung zu unterziehen.

3. Versuchsteil

3.1 Bestimmung von Eisen

3.1.1 Titration von Eisen(III)-ionen mit 0,1 m ÄDTA-Lösung gegen Sulfosalicylsäure als Indicator bei $p_H \sim 2$

Orientierende Versuche ließen es angebracht erscheinen, die Eisenbestimmung mit ÄDTA-Lösung gegen den Sulfosalicylsäure-Indicator etwas eingehender zu untersuchen.

Der Eisen(III)-sulfosalicylsäurekomplex eignet sich zur Indikation des Äquivalenzpunktes. Dies teilte bereits Biedermann[1] mit. Für die Mikrotitration von Eisen(III)-ionen mit 0,01 m ÄDTA-Lösung bei 50—60° C und p_H 2 wurde von Flaschka[3] eine Arbeitsvorschrift gegeben.

Bei einer Nebeneinanderbestimmung ist zu beachten, daß Sulfosalicylsäure auch mit Aluminiumionen feste Komplexe bildet.

Reagentien. a) Etwa 0,1 m ÄDTA-Lösung: 29,225 g H_4Y (Trilon BS der BASF) werden mit 8 g Natriumhydroxyd und wenig Wasser heiß gelöst. Nach dem Abkühlen wird mit destilliertem Wasser zu 1 l aufgefüllt und in eine Polyäthylenflasche filtriert. Die Lösung hat den p_H-Wert 5; sie enthält das Dinatriumsalz von ÄDTA, Na_2H_2Y (Y^{4-} = Anion von ÄDTA).

b) 0,1 m Eisen(III)-chloridlösung: Nach 2 Std Trocknen bei 110° C werden 7,985 g Eisenoxyd nach Brandt, Fe_2O_3, in wenig heißer Salzsäure (1:1) gelöst. Man kocht auf ein Drittel des Anfangsvolumens ein und setzt zur Lösung soviel Natronlauge zu, daß ein Niederschlag eben vermieden wird. Die abgekühlte Lösung wird mit destilliertem Wasser auf 1 l gebracht. Der p_H-Wert unserer Lösung war 1,5.

c) Pufferlösung: 50 g Monochloressigsäure und 20 g Natriumacetat-trihydrat werden in 500 ml destilliertem Wasser gelöst.

d) Sulfosalicylsäure, p. a.

Arbeitsweise. Etwa 80—100 ml der schwach sauren Eisen(III)-salzlösung werden mit festem Natriumacetat und 2 n Salzsäure auf $p_H \sim 2$ eingestellt. Dann gibt man, je nach dem Eisengehalt, 10—20 ml Pufferlösung sowie Sulfosalicylsäure zu und titriert mit 0,1 m ÄDTA-Lösung bis zum völligen Verschwinden einer bräunlichen Rotfärbung. Gegen Titrationsende wird die Maßlösung tropfenweise zugesetzt. Der p_H-Endwert betrage ~ 2.

Beleganalysen. Die 0,1 m ÄDTA-Lösung wurde gegen eine 0,1 m Eisen(III)-chloridlösung unter Verwendung von 25 ml-Büretten mit 0,05 ml-Teilung eingestellt[18]. Titrationsergebnisse, unter variierten Arbeitsbedingungen (Indicatorkonzentration und Temperatur) und meist in Gegenwart von Aluminiumionen durchgeführt, enthält Tab. 1.

Tabelle 1

Nr.	mg Fe			mg Al	Sulfosalicylsäure mg	Endtemperatur °C	p_H-Endwert
	gegeben	gefunden	Differenz				
1.	11,2	11,1	—0,1	—	100	50	2,0
2.	11,2	11,2	0,0	—	100	45	2,1
3.	11,2	12,5	+1,3	5,4	10	50	2,1
4.	11,2	12,3	+1,1	5,4	20	52	2,0
5.	11,2	11,9	+0,7	5,4	100	42	2,0
6.	11,2	11,3	+0,1	5,4	800	49	1,7—1,8
7.	11,2	11,9	+0,7	5,4	1000	56	1,7—1,8
8.	11,2	11,4	+0,2	5,4	1000	51	2,0
9.	55,9	55,8	—0,1	—	10	21	2,0
10.	11,2	11,2	0,0	5,4	10	21	2,0
11.	11,2	11,2	0,0	5,4	10	21	2,0
12.	11,2	11,1	—0,1	5,4	10	20	2,0
13.	11,2	11,2	0,0	54,0	10	21	2,0

Die Titrationen Nr. 3—8 zeigen, daß selbst geringe Aluminiumionenkonzentrationen bei p_H 2 und 50° C erheblich stören. Außerdem lassen die Versuche die tarnende Wirkung steigender Sulfosalicylsäurekonzentrationen gegenüber Aluminiumionen erkennen. Aus den

Versuchen Nr. 9—13 geht hervor, daß dieselben Aluminiumsalzmengen bei p_H 2 selbst dann keine Überbefunde verursachen, wenn nur mit einer geringen Indicatorkonzentration und bei Zimmertemperatur gearbeitet wird. Dabei läßt sich jedoch nicht vermeiden, daß die Endpunktseinstellung unschärfer wird.

3.1.2 Titration von Eisen(III)-ionen mit 0,1 m ÄDTA-Lösung gegen Variaminblau B-Base als Redoxindicator

3.1.2.1 Titrationen bei $p_H \sim 3$

Nach Flaschka[4] ist der Redoxindicator Variaminblau B-Base zur Mikrobestimmung des dreiwertigen Eisens mit ÄDTA-Maßlösung gut geeignet. Arbeitet man bei 40—50° C und $p_H \sim 3$, so erhält man nach Wehber[17] bei längerer Titrationsdauer oder verzögertem Titrationsbeginn Unterbefunde an Eisen. Diese Erscheinung wird mit einer irreversiblen Indicatoroxydation durch Eisen(III)-ionen erklärt. Dabei bilden sich Eisen(II)-ionen, die nach dem Titrationsende durch den Luftsauerstoff langsam wieder oxydiert werden. Die so entstandenen Eisen(III)-ionen binden sich an den kleinen, bei Titrationsende vorliegenden, ÄDTA-Überschuß. Der Indicatorumschlag läuft folglich langsam zurück. Es ist vorauszusehen, daß dieser Effekt bei der Makrotitration noch stärker in Erscheinung treten werde. Demgemäß erhält auch Přibil[10] bei der Bestimmung größerer Eisen(III)-salzmengen (> 15 mg Fe/200 (?) ml) durchaus unbefriedigende Ergebnisse.

Bei der bei 20° C und $p_H \sim 3$ erfolgenden Makrotitration läuft nun der Indicatorumschlag so schnell zurück, daß hierfür eine Luftoxydation nicht voll verantwortlich gemacht werden kann. Aus diesem Grunde lehnen wohl Erdey u. Rády[2] diese Erklärungsmöglichkeit ab. Diese Autoren vermuten vielmehr, daß es wegen Bildung von kolloidem Eisen(III)-hydroxyd oder basischem Eisen(III)-acetat zu einer unvollständigen Umsetzung zwischen Eisen(III)-ionen und ÄDTA kommt. Dadurch erfolgt der Indicatorumschlag zu früh. Das Zurücklaufen des Farbwechsels wird dann durch die Eisen(III)-ionen bewirkt, die aus den schwerer löslichen Verbindungen durch den jeweiligen minimalen ÄDTA-Überschuß langsam extrahiert werden.

Gegen diese Auffassung spricht sofort, daß es bei der Eisenbestimmung mit ÄDTA-Lösung gegen die Leukobase von Bindschedlers Grün als Indicator selbst noch bei p_H 3,5 zu keinen solchen Störungen kommt. Mit Hilfe dieses Indicators läßt sich aber auch beweisen, daß die Eisen(III)-ionen bei p_H 3 jederzeit frei verfügbar sind. Dazu titriert man die Eisen(III)-ionen mit 0,1 m ÄDTA-Lösung gegen Variaminblau B-Base bei 20° C und p_H 3,0—3,5. Nach dem Indicatorumschlag, der ja zu früh erfolgt, setzt man schnell die Leukobase von Bindschedlers Grün als zweiten Redoxindicator zu. Dabei wird die Lösung augenblicklich grün.

Dies ist ein Zeichen dafür, daß die noch nicht an ÄDTA gebundenen Eisen(III)-ionen zur Indicatoroxydation frei verfügbar sind. Erst einige Zeit danach färbt sich die Lösung blau; nun ist auch die Variaminblau B-Base oxydiert worden.

Dieser Versuch läßt sich auch so durchführen, daß man gleich zu Titrationsbeginn beide Redoxindicatoren zugibt. Man erhält dann zwei Farbumschläge. Zuerst den verfrühten Farbwechsel von Variaminblau B und dann die im Äquivalenzpunkt der Titration erfolgende Anzeige von Bindschedlers Grün. Die Deutung dieses eigenartigen Verhaltens der Variaminblau B-Base bedarf noch der Klärung.

Trotz der aufgezeigten Schwierigkeiten ist es möglich, sich mit einer Folge verfrühter Indicatorumschläge ganz langsam (innerhalb einiger Minuten) an den Endpunkt heranzutitrieren. Die Ergebnisse sind dann gut. Auf ihre Wiedergabe kann jedoch verzichtet werden, da uns bessere Titrationsmethoden zur Verfügung stehen. Überdies kommt diese bei $p_H \sim 3$ arbeitende Titration sowieso für eine Simultanbestimmung nicht in Frage.

3.1.2.2 Titrationen bei $p_H \sim 2$

Es verbleibt nun noch, das Verhalten der Variaminblau B-Base bei p_H 2 zu überprüfen.

Reagentien. a) Variaminblau B-Base, 4-Amino-4′-methoxy-diphenylamin, technisches Produkt (Bayer), mit Natriumchlorid im Verhältnis 1:100 fein verrieben.
b) Natriumacetat-trihydrat, p. a.
c) Monochloressigsäure, DAB 6.

Arbeitsweise. 80—100 ml der schwach sauren Eisen(III)-chloridlösung werden mit Natriumacetat sowie 0,4 g Monochloressigsäure oder mit 4 ml Pufferlösung (3.1.1c) auf $p_H \sim 2$ gebracht. Dann gibt man 50 mg Indicatormischung zu. Wenn sich die Variaminblau B-Base kräftig violett gefärbt hat, etwa nach 15 sec, wird mit der Titration bei 20° C mit der 0,1 m ÄDTA-Lösung begonnen. Bei Titrationsende bleicht das Violett bzw. Braunviolett langsam über ein violettstichiges Grau nach Gelb, der Farbe des Eisen(III)-ÄDTA-Chelates, aus. Da die Gefahr des Übertitrierens besteht, ist der *Endpunkt in sehr langsamer Tropfenfolge zu erreichen*! Die letzten Tropfen der Maßlösung sollen in ½—1 Minutenabständen zugefügt werden. Außerdem überzeuge man sich durch Tüpfeln gegen p_H-Papier (Merck p_H 0,5 bis 5,0-Papier), daß der p_H-Wert nicht unterhalb 1,8 abgesunken ist. — Mit steigenden Eisen(III)-salzkonzentrationen wird die Endpunktsermittlung immer schwieriger. Deshalb sollte eine Konzentration von etwa 60 mg Eisen/100 ml nicht überschritten werden.

Beleganalysen. Die Lösungen wurden wie früher[18] beschrieben mit Hilfe der Leukobase von Bindschedlers Grün eingestellt. Tab. 2 (S. 326) gibt die Titrationsergebnisse wieder.

Störungen. Aluminiumionen wirken auf die ohnehin schon langsame Endpunktseinstellung noch mehr verzögernd ein. Trotzdem sind neben Aluminiumionenkonzentrationen bis zu 30 mg gute Ergebnisse erzielbar. Bei 40 mg Aluminium werden Überbefunde an Eisen erhalten.

Titriert man bei 50° C und p_H 2, so werden z. B. schon neben 13,4 mg Aluminium bei 11,2 mg Eisen 0,9 mg Eisen zuviel gefunden.

Tabelle 2

mg Fe			mg Fe		
gegeben	gefunden	Differenz	gegeben	gefunden	Differenz
11,2	11,3	+ 0,1	27,9	28,0	+ 0,1
11,2	11,3	+ 0,1	29,6	29,8	+ 0,2
17,9	17,9	0,0	34,1	34,0	— 0,1
19,0	19,0	0,0	34,1	34,0	— 0,1
22,9	22,8	— 0,1	44,7	44,7	0,0
24,0	24,2	+ 0,2	49,7	49,7	0,0
24,0	24,1	+ 0,1	55,9	55,8	— 0,1
27,9	27,9	0,0	61,4	61,4	0,0
27,9	28,0	+ 0,1			

3.1.3 Titration von Eisen(III)-ionen mit 0,1 m ÄDTA-Lösung gegen die Leukobase von Bindschedlers Grün

3.1.3.1 Titrationen bei $p_H \sim 3$

Eisen(III)-ionen lassen sich nach WEHBER[18,22] mit 0,1 m ÄDTA-Lösung gegen das dunkelbraune Zersetzungsprodukt oder gegen die leichter zugängliche Leukobase von Bindschedlers Grün als Redoxindicator bei 20° C und p_H 3,0—3,5 sehr gut titrieren

Reagentien. Die Leukobase von Bindschedlers Grün, nach der von WIELAND[25] beschriebenen Arbeitsweise synthetisiert, wird mit Natriumchlorid im Verhältnis 1:100 fein verrieben und in einer dunklen Flasche aufbewahrt.

Safranin T wird mit Natriumchlorid im Verhältnis 1:250 vermischt.

Arbeitsweise. Die Titration erfolgt nach einer früher[18] mitgeteilten Vorschrift gegen 50 mg Indicatormischung. Außerdem wird der Lösung als Rotkomponente etwas Safranin T zugesetzt.

Beleganalysen. Die etwa 0,1 m ÄDTA-Lösung wurde mit einer 0,1 m Zinkchloridlösung (aus Zinkoxyd bereitet) gegen Eriochromrot B (Geigy) als p_M-Indicator bei 20° C und p_H 10 eingestellt[24]. Tab. 3 gibt einige Titrationsergebnisse wieder.

Tabelle 3

mg Fe			mg Fe		
gegeben	gefunden	Differenz	gegeben	gefunden	Differenz
5,6	5,6	0,0	34,1	33,9	— 0,2
11,2	11,2	0,0	39,1	39,1	0,0
16,8	16,8	0,0	55,9	55,9	0,0
24,0	24,0	0,0	55,9	55,8	— 0,1
27,9	28,2	+ 0,3			

3.1.3.2 Titrationen bei $p_H \sim 2$

Für die Nebeneinanderbestimmung von Fe und Al ist es erforderlich, mit dem p_H-Wert auf 2 herunterzugehen. Obwohl dabei eine erhebliche

Verschlechterung der Endpunktserkennung eintritt, sind die Ergebnisse trotzdem noch gut.

Arbeitsweise. Etwa 80—100 ml der schwach sauren Eisen(III)-chloridlösung werden solange mit festem Natriumacetat versetzt, bis die Lösung durch Acetatokomplexe gerade eben braun wird. Dann setzt man sofort etwa 0,4 g Monochloressigsäure zu, wodurch sich die Lösung wieder aufhellt.

Noch besser ist es, die saure Probelösung mit 2 n NaOH-Lösung vorsichtig auf $p_H \sim 2$ zu bringen. Dabei ist ein örtliches Überalkalisieren zu vermeiden. Anschließend fügt man eine Spatelspitze Monochloressigsäure zu.

Der p_H-Wert betrage etwa 2. Nun gibt man etwas Safranin T (die Lösung soll schwach rot sein) sowie 50 mg Indicatormischung zu und titriert, gegen Titrationsende tropfenweise, mit der 0,1 m ÄDTA-Lösung bis zum Farbwechsel von Grün nach Orange. Nach dem Farbumschlag wird die Lösung nach 1 min gegebenenfalls erneut austitriert. Temperatur 18—22° C. Sollte der p_H-Wert unter 1,8 abgesunken sein, so tropft man nochmals NaOH-Lösung zu.

Beleganalysen. Die Lösungen wurden wie unter 3.1.3.1 eingestellt. Tab. 4 enthält die Titrationsergebnisse.

Tabelle 4

mg Fe			mg Fe		
gegeben	gefunden	Differenz	gegeben	gefunden	Differenz
3,5	3,4	−0,1	29,1	29,1	0,0
5,6	5,7	+0,1	36,4	36,5	+0,1
10,1	10,1	0,0	44,7	45,0	+0,3
16,2	16,2	0,0	49,2	49,3	+0,1
22,4	22,5	+0,1	61,4	61,6	+0,2
22,9	23,0	+0,1	117,3	117,3	0,0
22,9	23,0	+0,1			

Störungen. Auch hier wird die Endpunktseinstellung durch Aluminiumionen verzögert. Enthält die Lösung neben viel Eisen wenig Aluminium, so muß man nach dem Austitrieren jeweils einige Minuten warten, ob der Farbwechsel wieder langsam zurückläuft.

Tabelle 5

mg Fe			neben mg Al
gegeben	gefunden	Differenz	
7,8	8,9	+1,1	5,4
11,7	13,6	+1,9	13,4

In Gegenwart größerer Aluminiumionenkonzentrationen ist der Indicatorumschlag auf jeden Fall, wenn auch nur äußerst langsam, innerhalb einiger Minuten rückläufig. Dies ist ein Zeichen dafür, daß die Aluminiumionen selbst noch bei 20° C und p_H 2 in das Komplexgleichgewicht etwas eingreifen. Die Anwesenheit von 30 mg Aluminium kann toleriert werden. Darüber hinausgehende Aluminiumionenkonzentrationen bedingen Überbefunde an Eisen. Bei einiger Übung lassen sich jedoch

auch in Gegenwart von etwa 50 mg Aluminium noch brauchbare Ergebnisse erzielen.

Wird bei 50° C und p_H 2 titriert, so ist der Einfluß selbst geringer Aluminiumionenkonzentrationen erheblich (Tab. 5, S. 327).

3.2 Bestimmung von Aluminium

3.2.1 Rücktitration des ÄDTA-Überschusses mit 0,1 m Kupfer(II)-chloridlösung bei Anwesenheit von Rhodanidionen gegen Variaminblau B-Base als Redoxindicator bei $p_H \sim 5{,}5$

Das Verfahren ist eine Abänderung einer früher[7] beschriebenen indirekten Aluminiumbestimmungsmethode. Bei der Rücktitration mit 0,1 m Kupfer(II)-chloridlösung ist das kräftige Violett der oxydierten Variaminblau B-Base neben der intensiv blauen Farbe des dabei entstehenden Kupfer(II)-ÄDTA-Chelates gut sichtbar.

Die schwach saure Aluminiumsalzlösung, p_H 1—2, wird mit einem gemessenen mindestens 30%igen ÄDTA-Überschuß umgesetzt.

a) Bei stöchiometrischer Titerstellung wird die Lösung mit festem Natriumacetat auf p_H 5,5 gebracht, 1 min gekocht und anschließend auf Zimmertemperatur abgekühlt. Nach Zusatz von Variaminblau B-Base und Ammoniumrhodanid titriert man den ÄDTA-Überschuß mit 0,1 m Kupfer(II)-chloridlösung zurück.

b) Bei empirischer Titerstellung entfällt das Aufkochen. Sonst verfährt man wie unter a) beschrieben.

Reagentien. a) 0,1 m Kupfer(II)-chloridlösung: Nach dem Glühen bei 800° C werden 7,954 g Kupfer(II)-oxyd (p.a.) in wenig heißer konzentrierter Salzsäure gelöst. Nach dem Abkühlen wird das Volumen mit destilliertem Wasser auf 1 l gebracht.

b) Ammoniumrhodanid, p. a.

Bei den Nebeneinanderbestimmungen (3.3.2) wird über diese Bestimmungsmethode Näheres mitgeteilt.

3.2.2 Rücktitration eines ÄDTA-Überschusses mit 0,1 m Eisen(III)-chloridlösung gegen die Leukobase von Bindschedlers Grün als Redoxindicator bei $p_H \sim 3$

Nach früheren Versuchen läßt sich ÄDTA mit Eisen(III)-chloridmaßlösung gegen das dunkelbraune Zersetzungsprodukt von Bindschedlers Grün[19] oder die Leukobase dieses Farbstoffes[22] bei 20° C und p_H 3 titrieren. Diese Methode eignet sich auch zur indirekten Bestimmung einiger anderer Elemente. Über die komplexometrische Titration von Chrom(III)-salz ist bereits berichtet worden[21]. Die analoge Aluminiumbestimmung ist ebenfalls möglich.

Die schwach saure Aluminiumsalzlösung, $p_H < 2$, wird mit einem bekannten mindestens 30%igen ÄDTA-Überschuß umgesetzt. Dann

bringt man den p_H-Wert mit Natriumacetat auf $\sim 3{,}5$ und titriert den überschüssigen Chelatbildner mit einer z. B. empirisch gestellten 0,1 m Eisen(III)-chloridlösung gegen die Leukobase von Bindschedlers Grün bei 20° C zurück.

Nähere Angaben ersehe man bei den Nebeneinanderbestimmungen 3.3.5.

3.2.3 Rücktitration des NTA-Überschusses mit 0,1 m Kupfer(II)-chloridlösung bei Anwesenheit einer hohen Chloridionenkonzentration gegen Variaminblau B-Base als Redoxindicator bei $p_H \sim 5{,}5$

Die Rücktitration von NTA mit Kupfer(II)-salzlösung erfolgt nach der vom Verf.[20] ausgearbeiteten Methode.

Da mit einem Urotropin-Puffer gearbeitet wird, darf nicht aufgekocht werden. Aus diesem Grunde ist die Aluminiumbestimmung bei Zimmertemperatur mit einer empirisch gestellten Maßlösung vorzunehmen.

Reagentien. a) 0,1 m NTA-Lösung: 19,1146 g der freien Säure H_3X (Titriplex I, Merck) werden unter Zusatz von 8 g Natriumhydroxyd in wenig destilliertem Wasser gelöst. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wird das Volumen auf 1 l gebracht. Die Lösung enthält das Dinatriumsalz der Nitrilo-triessigsäure Na_2HX.

b) Natriumchlorid, p. a.

c) Hexamethylentetramin (Urotropin), DAB 6 (Riedel-de Haën A.G., Nr. 5035).

Arbeitsweise. Zur Aluminiumsalzlösung, $p_H < 2$, wird ein NTA-Überschuß von mindestens 30% gegeben. Dann stellt man den p_H-Wert mit festem Urotropin auf etwa 5,8 ein, gibt 2—3 g Natriumchlorid und 70 mg Indicatormischung (Variaminblau B-Base: Natriumchlorid = 1:100) zu und titriert NTA mit empirisch gestellter 0,1 m Kupfer(II)-chloridlösung bei 18° C bis zum Farbwechsel nach kräftig Violett zurück. Der p_H-Wert 5,5 soll nicht unterschritten werden, da sich sonst das Aluminium-NTA-Chelat zu sehr auflockert.

Bei dieser Rücktitration werden die Aluminiumionen durch Kupfer(II)-ionen langsam aus ihrem NTA-Chelat verdrängt,

$$AlX + Cu^{2+} \rightleftharpoons CuX^{-} + Al^{3+},$$

so daß der Indicatorumschlag langsam zurückläuft.

Bei den Nebeneinanderbestimmungen wird Näheres über diese Titration mitgeteilt (3.3.1).

3.3 Nebeneinanderbestimmung von Eisen und Aluminium

3.3.1 Direkte Eisenbestimmung mit ÄDTA-Lösung gegen Sulfosalicylsäure bei p_H 2 und indirekte Aluminiumbestimmung mit NTA-Lösung gegen Variaminblau B-Base bei p_H 5,5

Arbeitsweise. a) Eisenbestimmung (3.1.1). Etwa 80—100 ml der Eisen(III)- und Aluminium-Ionen enthaltenden schwach sauren Probelösung werden mit festem Natriumacetat auf etwa p_H 2 gebracht. Dann setzt man, je nach dem zu erwartenden Eisengehalt, 10—20 ml Pufferlösung (s. 3.1.1) sowie 10 mg Sulfosalicylsäure zu und titriert die Eisen(III)-ionen bei 20° C mit 0,1 m ÄDTA-Lösung bis zum Verschwinden der bräunlichen Rotfärbung. Die letzten Anteile des Titrators sollen tropfenweise zugefügt werden. Bei Titrationsende betrage der p_H-Wert 2,0. Der Maßlösungsverbrauch ist dem Eisengehalt äquivalent.

b) Aluminiumbestimmung (3.2.3). Anschließend läßt man aus einer zweiten Bürette einen, dem zu erwartenden Aluminiumgehalt entsprechenden, mindestens 30%igen Überschuß an abgemessener 0,1 m NTA-Lösung zufließen. Dann erst puffert man mit festem Urotropin auf $p_H \sim 5{,}8$ und fügt 2—3 g Natriumchlorid sowie 70 mg Indicatormischung (s. 3.1.2.2) zu. Der überschüssige Chelatbildner wird bei Zimmertemperatur mit empirisch gestellter 0,1 m Kupfer(II)-chloridlösung bis zum Farbwechsel nach Violett oder bis zu einer auffallenden Dunkelfärbung zurücktitriert. p_H 5,5 soll nicht unterschritten werden. Der Endpunkt ist etwa ½ min beständig und läuft dann langsam zurück.

Beleganalysen. Die 0,1 m ÄDTA-Lösung wurde mit einer 0,1 m Eisen(III)-chloridlösung gegen die Leukobase von Bindschedlers Grün eingestellt[18].

Zur empirischen Titerstellung der NTA-Lösung gegen Aluminium wurden 10,00 ml etwa 0,1 m Aluminiumchloridlösung mit 14,00 ml etwa 0,1 m NTA-Lösung umgesetzt. Die Rücktitration erfolgte mit 0,1 m Kupfer(II)-chloridlösung in Gegenwart von 10 ml Pufferlösung und 10 mg Sulfosalicylsäure nach obenstehender Arbeitsweise. 1,00 ml etwa 0,1 m NTA-Lösung entsprachen 2,706 mg Aluminium. Mit dieser Titerstellung errechneten sich jedoch Unterbefunde an Aluminium. Nach umfangreichen Versuchen zur Eliminierung dieses Fehlers wurde festgestellt, daß der Verbrauch der zur Rücktitration benutzten Kupfer(II)-chloridlösung in Gegenwart des intensiv gelbgefärbten Eisen(III)-ÄDTA-Chelates etwas zu groß ist. Offensichtlich wird das Violett der oxydierten Blaubase durch die kräftige Gelbfärbung ein wenig verdeckt. In diesem Falle verfärbt sich die Lösung mit zunehmender Maßlösungszugabe nach einer immer dunkler werdenden Mischfarbe, so daß es nicht einfach ist, den Endpunkt exakt festzulegen. Aus diesem Grunde soll man bei Titerstellung und Titration immer auf den gleichen Farbton titrieren.

Bei empirischer Titerstellung in Gegenwart von 2,00 ml 0,1 m Eisen(III)-ÄDTA-Lösung sowie von 10 ml Pufferlösung und 10 mg Sulfosalicylsäure entsprachen 1,00 ml etwa 0,1 m NTA-Lösung 2,767 mg Aluminium. Mit diesem Titer wurden die in Tab. 6 enthaltenen Ergebnisse berechnet (25 ml-Büretten mit 0,05 ml-Teilung).

Störungen. Wie aus Tab. 6 ersichtlich, ist die Nebeneinanderbestimmung des Eisens und des Aluminiums auch in Gegenwart größerer

Tabelle 6

mg Fe			mg Al			Fremdmetall in mg	Maskierung
gegeb.	gef.	Diff.	gegeb.	gef.	Diff.		
5,6	5,6	0,0	40,5	40,5	0,0	—	—
11,2	11,2	0,0	5,4	5,3	— 0,1	—	—
22,3	22,4	+ 0,1	13,5	13,5	0,0	—	—
47,5	47,8	+ 0,3	27,0	27,0	0,0	—	—
55,9	55,7	— 0,2	2,7	2,4	— 0,3	—	—
11,2	11,1	— 0,1	10,8	10,7	— 0,1	Mg^{2+}, 1000	—
11,2	11,2	0,0	10,8	10,7	— 0,1	Ca^{2+}, 1000	$(NH_4)_2SO_4$
11,2	11,2	0,0	10,8	10,9	+ 0,1	Ba^{2+}, 1000	—
11,2	11,3	+ 0,1	10,8	10,8	0,0	Mn^{2+}, 55	—

Erdalkaliionenkonzentrationen möglich. Dies ist für Silicatanalysen und für viele andere praktische Fälle (z. B. für die Al-Bestimmung in Magnesiumlegierungen) von ausschlaggebender Bedeutung.

Nach [23] gilt für NTA-Chelate bei p_H 5,5:

$$\log K' = \log K - 4{,}23 .$$

Damit lassen sich *die für p_H 5,5 geltenden log K'-Werte der NTA-Chelate* berechnen. Sie betragen für Mg^{2+} 1,18, für Ca^{2+} 2,18, für Ba^{2+} 0,59 und für Mn^{2+} 3,21. Nach diesen log K'-Werten sind die Erdalkaliionen erheblich bzw. vollständig maskiert[23]. Aus diesem Grunde ist es bei p_H 5,5 vorteilhafter, mit NTA und nicht mit dem stabileren ÄDTA zu arbeiten.

Tab. 6 zeigt, daß in Gegenwart von Calciumionen zusätzlich mit Ammoniumsulfat (einigen Grammen) maskiert wird. Dieses gibt man nach dem Zusatz aller Reagentien zur Lösung.

In Gegenwart von Mangan(II)-ionen erfolgt der Indicatorumschlag bei der Eisenbestimmung etwas langsamer als sonst üblich.

3.3.2 Direkte Eisenbestimmung mit ÄDTA-Lösung gegen Variaminblau B-Base bei p_H 2 und indirekte Aluminiumbestimmung mit ÄDTA-Lösung gegen denselben Indicator bei p_H 5,5

Arbeitsweise. a) Eisenbestimmung (3.1.2.2). Zu 80—100 ml der sauren Probelösung setzt man so lange festes Natriumacetat in kleinen Portionen zu, bis sich die Lösung gerade eben braun färbt. Sofort anschließend werden etwa 0,4 g Monochloressigsäure eingeworfen, so daß die Lösung wieder hellgelb wird ($p_H \sim 2{,}0$). Nach Zusatz von 50 mg Indicatormischung (s. 3.1.2.2) titriert man unter Beachtung der in 3.1.2.2. gegebenen Hinweise mit 0,1 m ÄDTA-Lösung bis zum Farbwechsel nach Gelb.

b) Aluminiumbestimmung (3.2.1). Nach der Ermittlung des Eisengehaltes wird ein mindestens 30%iger gemessener Überschuß an 0,1 m ÄDTA-Lösung zugesetzt. Dann kocht man 1 min und fügt der auf etwa 80—90° C abgekühlten Lösung soviel festes Natriumacetat zu, bis p_H 5,5 erreicht ist. Nach dem Abkühlen auf 20° C und Hinzufügen von 50 mg Indicatormischung (3.1.2.2) sowie 2 g Ammoniumrhodanid wird der Chelatbildner mit 0,1 m Kupfer(II)-chloridlösung zurückgemessen. Der Äquivalenzpunkt zeigt sich durch einen Farbwechsel von Blau nach Violett an.

Tabelle 7

mg Fe			mg Al		
gegeben	gefunden	Differenz	gegeben	gefunden	Differenz
5,6	5,9	+ 0,3	40,2	40,1	— 0,1
5,6	5,8	+ 0,2	5,4	5,5	+ 0,1
11,2	11,2	0,0	13,5	13,5	0,0
14,0	14,3	+ 0,3	21,6	21,4	— 0,2
16,8	16,8	0,0	13,4	13,5	+ 0,1
22,3	22,5	+ 0,2	27,0	27,0	0,0
27,9	28,2	+ 0,3	8,0	8,2	+ 0,2
33,5	33,4	— 0,1	5,4	5,5	+ 0,1
39,1	39,8	+ 0,7	40,5	40,1	— 0,4
44,7	44,8	+ 0,1	26,8	26,7	— 0,1
50,2	50,3	+ 0,1	13,5	13,5	0,0
55,9	55,8	— 0,1	15,8	16,1	+ 0,3
55,9	55,9	0,0	2,7	2,6	— 0,1
67,0	66,9	— 0,1	4,0	4,2	+ 0,2

Bemerkung. Da Variamin B-Base beim Kochen zerstört wird, muß dieser Redoxindicator zur Aluminiumbestimmung erneut zugesetzt werden. Diese doppelte

Indicatorzugabe kann bei empirischer Titerstellung der Lösungen vermieden werden, da dann das Kochen entfällt.

Beleganalysen. Die 0,1 m ÄDTA-Lösung wurde gegen 0,1 m Eisen(III)-chloridlösung mit Hilfe der Leukobase von Blindschedlers Grün eingestellt[18]. Die Faktorkontrolle der 0,1 m Kupfer(II)-chloridlösung erfolgte durch Titration mit ÄDTA-Lösung gegen Murexid bei p_H 5,5 bis 6,0[20]. Als Indicatorkorrektur wurden bei der Aluminiumbestimmung 0,033 ml 0,1 m Kupfer(II)-chloridlösung abgezogen. Tab. 7 (S. 331) zeigt die Titrationsergebnisse.

Der Tab. 7 ist zu entnehmen, daß bei der Eisenbestimmung mit ÄDTA-Lösung in Gegenwart von etwa 40 g Aluminiumionen schon erhebliche Überbefunde an Eisen auftreten.

Störungen. Nebeneinanderbestimmungen, in Gegenwart von Fremdionen durchgeführt, zeigt Tab. 8.

Tabelle 8

a) mg Fe			b) mg Al			Fremdmetall in mg	Indicatorumschlag
gegeb.	gef.	Diff.	gegeb.	gef.	Diff.		
11,2	11,3	+ 0,1	10,8	10,7	— 0,1	Mg^{2+}, 29,6	a) und b) gut
11,2	11,3	+ 0,1	10,8	10,8	0,0	Mg^{2+}, 99	a) etwas verzögert b) gut
11,2	11,3	+ 0,1	10,8	10,9	+ 0,1	Ca^{2+}, 28	a) gut b) schleppend
11,2	11,2	0,0	10,8	10,9	+ 0,1	Ca^{2+}, 93	a) gut b) stark schleppend
11,2	11,4	+ 0,2	10,8	11,0	+ 0,2	Ca^{2+}, 93	a) gut b) bei 45° C wesentlich verbessert
11,2	11,3	+ 0,1	10,8	10,7	— 0,1	Ba^{2+}, 111	a) und b) gut

Bei p_H 5,5 erhalten wir für ÄDTA-Chelate[23]:

$$\log K' = \log K - 5{,}42.$$

Damit errechnen sich folgende *log K'-Werte der ÄDTA-Erdalkali-Komplexe bei p_H 5,5*: Für Mg^{2+} 3,27, für Ca^{2+} 5,54 und für Ba^{2+} 2,34.

Unter Berücksichtigung der Maskierungsbedingungen[23] ist es leicht verständlich, daß Calciumionen bei p_H 5,5 in das Titrationsgleichgewicht eingreifen. So kommt es bei der Rücktitration des ÄDTA-Überschusses mit Kupfer(II)-chloridlösung zu der bei 20° C langsam und bei 45° C schneller verlaufenden Verdrängungsreaktion:

$$CaY^{2-} + Cu^{2+} \rightleftharpoons CuY^{2-} + Ca^{2+}.$$

In Gegenwart von Calciumionen ist es deshalb günstig, die indirekte Aluminiumbestimmung bei etwa 40—50° C vorzunehmen. — Eine Tarnung der Calciumionen durch Ausfällen als Calciumsulfat dürfte wahrscheinlich vorteilhaft sein. Magnesium- und Bariumionen machen sich hingegen in den angegebenen Konzentrationen kaum störend bemerkbar.

3.3.3 Direkte Eisenbestimmung mit ÄDTA-Lösung gegen Variaminblau B-Base bei p_H 2 und indirekte Aluminiumbestimmung mit NTA-Lösung gegen denselben Indicator bei p_H 5,5

Arbeitsweise. a) Eisenbestimmung (3.1.2.2). Die Eisenbestimmung erfolgt wie unter 3.3.2 und 3.1.2.2 beschrieben.

b) Aluminiumbestimmung (3.2.3). Man verfährt nach der bei 3.3.2b mitgeteilten Arbeitsweise.

Beleganalysen. Titerstellung der Lösungen erfolgt wie unter 3.3.1. Die etwa 0,1 m NTA-Lösung wird in Gegenwart von 2,00 ml 0,1 m Eisen(III)-ÄDTA-Lösung und aller sonstigen Reagentien empirisch gegen Aluminium eingestellt. Es wird aus 25 ml-Büretten mit 0,05 ml-Teilung titriert. Tab. 9 gibt die Titrationsergebnisse wieder.

Über *Störungen* orientiere man sich unter 3.3.1.

Tabelle 9

mg Fe			mg Al		
gegeben	gefunden	Differenz	gegeben	gefunden	Differenz
5,6	6,1	+ 0,5	16,2	16,0	— 0,2
11,2	11,3	+ 0,1	10,8	10,8	0,0
14,0	14,0	0,0	40,5	40.8	+ 0,3
16,8	16,8	0,0	16,2	16,2	0,0
19,5	19,7	+ 0,2	24,3	24,4	+ 0,1
22,3	22,4	+ 0,1	27,0	27,1	+ 0,1
27,9	27,9	0,0	32,4	32,5	+ 0,1
33,5	33,6	+ 0,1	21,6	21,6	0,0
39,1	39,1	0,0	18,9	18,7	— 0,2
44,7	44,6	— 0,1	5,4	5,1	— 0,3

3.3.4 Direkte Eisenbestimmung mit ÄDTA-Lösung gegen die Leukobase von Bindschedlers Grün bei p_H 2 und indirekte Aluminiumbestimmung mit ÄDTA-Lösung gegen Variaminblau B-Base bei p_H 5,5

Arbeitsweise. a) Eisenbestimmung (3.1.3.2.). Man verfährt wie in 3.1.3.2. beschrieben.

b) Aluminiumbestimmung (3.2.1). Die Arbeitsvorschrift wurde unter 3.3.2b gegeben.

Bemerkung. Die Leukobase von Bindschedlers Grün wird beim kurzen Aufkochen der Lösung nicht zerstört. Bei der Rücktitration des ÄDTA-Überschusses bei p_H 5,5 wird der Indicator schon durch die ersten Anteile der Maßlösung oxydiert (Grünfärbung). Aus diesem Grunde erfolgt der Indicatorumschlag der Variaminblau B-Base von Grün (bzw. Grünblau) nach Violett.

Beleganalysen. Den stöchiometrischen Titer der Lösungen ermittelte man nach vorstehend beschriebenen Methoden. Bei der Aluminiumbestimmung wurden 0,033 ml 0,1 m Kupfer(II)-chloridlösung als Indicatorkorrektur abgezogen. Einige Titrationsergebnisse sind in Tab. 10 (S. 334) enthalten. Dabei wurde nochmals der Temperatureinfluß[8] auf die quantitative Bildung des Aluminium-ÄDTA-Chelates studiert. Bei der indirekten Aluminiumbestimmung mit ÄDTA-Lösung diente bei den Titrationen Nr. 1—5 ein 60%iger, bei Nr. 6—7 ein 40—50%iger ÄDTA-Überschuß.

Tabelle 10

Nr.	mg Fe			mg Al			Variationen der Aluminiumbestimmung
	gegeb.	gef.	Diff.	gegeb.	gef.	Diff.	
1	11,2	11,2	0,0	13,4	13,0	— 0,4	kein Aufkochen, Titration bei 17° C
2	11,2	11,3	+ 0,1	13,4	13,1	— 0,3	kein Aufkochen, 2 min 50° C, Titration bei 40° C
3	11,2	11,2	0,0	13,4	13,1	— 0,3	„
4	11,2	11,3	+ 0,1	13,4	13,4	0,0	1 min Kochen, Titration bei 40° C
5	11,2	11,2	0,0	13,4	13,4	0,0	„
6	19,6	19,7	+ 0,1	26,8	26,5	— 0,3	„
7	29,6	29,8	+ 0,2	10,7	10,6	— 0,1	„

Die Titrationen Nr. 1—5 (Tab. 10) bestätigen sehr schön die Beobachtungen von Milner u. Woodhead[8], wonach bei stöchiometrischer Titerstellung nur dann quantitative Ergebnisse bei der Aluminiumbestimmung erzielt werden, wenn die Lösung aufgekocht wird.

Für die *Störungen* gelten die bei 3.3.2 gemachten Angaben.

3.3.5 Direkte Eisenbestimmung mit ÄDTA-Lösung gegen die Leukobase von Bindschedlers Grün bei p_H 2 und indirekte Aluminiumbestimmung mit ÄDTA-Lösung gegen denselben Indicator bei p_H 3

Arbeitsweise. a) Eisenbestimmung (3.1.3.2). Die Arbeitsweise ist in 3.1.3.2 mitgeteilt.

b) Aluminiumbestimmung (3.2.2). Das Prinzip dieser Bestimmungsmethode ist unter 3.2.2 beschrieben. — *Ausführung.* Nach der Eisenbestimmung gibt man einen dem zu erwartenden Aluminiumgehalt entsprechenden mindestens 30%igen Überschuß an abgemessener ÄDTA-Lösung zu. Dann wird der p_H-Wert mit festem Natriumacetat auf etwa 3,5 gebracht. Die Rücktitration erfolgt bei Raumtemperatur mit empirisch gestellter 0,1 m Eisen(III)-chloridlösung gegen die Leukobase von Bindschedlers Grün, die nicht erneut zugesetzt zu werden braucht. Am Äquivalenzpunkt wechselt die Farbe von Rot (Safranin T!) nach Grün. Man achte darauf, daß p_H 3,0 nicht wesentlich unterschritten wird.

Beleganalysen. Der Titer der ÄDTA-Lösung wurde gegen Aluminium empirisch gestellt. Tab. 11 zeigt einige Titrationsergebnisse.

Tabelle 11

mg Fe			mg Al		
gegeben	gefunden	Differenz	gegeben	gefunden	Differenz
5,6	5,7	+ 0,1	21,6	21,8	+ 0,2
11,2	11,1	— 0,1	8,1	8,1	0,0
16,8	17,1	+ 0,3	13,5	13,4	— 0,1
22,4	22,4	0,0	10,8	10,6	— 0,2
27,9	28,3	+ 0,4	18,9	18,9	0,0
39,1	38,9	— 0,2	5,4	5,0	— 0,4

Störungen. Nach [23] gilt für ÄDTA-Chelate bei p_H 3:

$$\log K' = \log K - 10{,}42.$$

Danach sind die log K'-Werte der Erdalkali-ÄDTA-Komplexe < 1. Die Erdalkalien sind somit vollständig maskiert. Aus diesem Grunde sollte die indirekte Aluminiumbestimmung mit ÄDTA-Lösung bei p_H 3 in bezug auf Störungsunempfindlichkeit ähnliche Vorteile bieten, wie die indirekte Erfassung der Aluminiumionen mit NTA-Lösung bei p_H 5,5. Nebeneinanderbestimmungen, die in Gegenwart einiger Fremdionen durchgeführt worden sind, bringen indessen überraschende Titrationsergebnisse (Tab. 12).

Tabelle 12

mg Fe			mg Al			Fremdionen mg
gegeben	gefunden	Differenz	gegeben	gefunden	Differenz	
11,2	11,2	0,0	8,1	6,7	— 1,4	Mg^{2+}, 100
11,2	11,3	+ 0,1	8,1	3,7	— 4,4	Mg^{2+}, 1000
11,2	11,1	— 0,1	8,1	7,9	— 0,2	Ca^{2+}, 100
11,2	11,1	— 0,1	8,1	6,8	— 1,3	Ca^{2+}, 200
11,2	11,2	0,0	8,1	4,5	— 3,6	Ca^{2+}, 1000
11,2	11,2	0,0	8,1	8,0	— 0,1	Ba^{2+}, 280
11,2	11,1	— 0,1	8,1	7,5	— 0,6	$(NH_4)_2SO_4$, 2000
11,2	11,1	— 0,1	8,1	5,7	— 2,4	$(NH_4)_2SO_4$, 5000

Tab. 12 zeigt, daß 100 mg Calcium- sowie 280 mg Barium-ionen kaum stören. Alle anderen Ergebnisse weisen darauf hin, daß höhere Fremdionenkonzentrationen das Aluminium-ÄDTA-Chelat bei p_H 3 zu sehr auflockern, so daß starke Unterbefunde an Aluminium auftreten. Trotzdem sind die Indicatorumschläge in allen Fällen scharf.

3.3.6 Direkte Eisenbestimmung mit ÄDTA-Lösung gegen die Leukobase von Bindschedlers Grün bei p_H 2 und indirekte Aluminiumbestimmung mit NTA-Lösung gegen Variaminblau B-Base bei p_H 5,5

Arbeitsweise. a) Die Eisenbestimmung (3.1.3.2) erfolgt wie in 3.1.3.2 beschrieben. b) Zur Aluminiumbestimmung (3.2.3) arbeitet man wie unter 3.3.1 b mitgeteilt.

Tabelle 13

mg Fe			mg Al		
gegeben	gefunden	Differenz	gegeben	gefunden	Differenz
5,6	5,6	0,0	5,4	5,3	— 0,1
11,2	11,4	+ 0,2	13,4	13,4	0,0
11,2	11,4	+ 0,2	13,4	13,3	— 0,1
11,2	11,3	+ 0,1	13,4	13,4	0,0
16,8	17,1	+ 0,3	18,8	18,8	0,0
22,3	22,6	+ 0,3	8,0	8,0	0,0
27,9	28,3	+ 0,4	13,4	13,1	— 0,3
33,5	33,6	+ 0,1	26,8	27,1	+ 0,3
50,3	50,3	0,0	40,2	40,5	+ 0,3
55,9	56,4	+ 0,5	42,9	42,9	0,0
5,6	5,8	+ 0,2	48,6	49,1	+ 0,5
4,5	4,7	+ 0,2	31,0	31,2	+ 0,2
55,9	55,9	0,0	2,7	2,5	— 0,2
53,1	52,9	— 0,2	3,4	3,1	— 0,3

Beleganalysen. Da bei der Eisenbestimmung mit ÄDTA-Lösung neben Aluminiumionen meist etwas zu viel Eisen gefunden wird, wurde diesmal die empirische Titerstellung der NTA-Lösung gegen Aluminium so vorgenommen, daß die Aluminiumwerte nicht durch die zu hohen Eisenwerte, welche entsprechende Unterbefunde bedingen, belastet werden. Zu diesem Zweck wurden unter konstanten Arbeitsbedingungen einige Nebeneinanderbestimmungen von Eisen und Aluminium vorgenommen und aus den Ergebnissen wurde der Titer für Aluminium bestimmt. Auf diese Weise ergaben sich die in Tab. 13 (S. 335) enthaltenen Werte.

Störungen. Titrationen, in Gegenwart einiger Fremdionen durchgeführt, gibt Tab. 14 wieder.

Tabelle 14

Nr.	a) mg Fe			b) mg Al			Fremdmetall mg	Indicatorumschlag
	gegeb.	gef.	Diff.	gegeb.	gef.	Diff.		
1	11,2	11,2	0,0	13,4	13,5	+ 0,1	Mg^{2+}, 99	a) u. b) gut
2	11,2	11,3	+ 0,1	13,4	13,5	+ 0,1	Mg^{2+}, 500	„
3	11,2	11,2	0,0	13,4	13,4	0,0	Mg^{2+}, 1000	„
4	11,2	11,3	+ 0,1	13,4	12,3	— 1,1	Ca^{2+}, 1000	a) Rücktitration b) schlecht
5	11,2	11,3	+ 0,1	13,4	13,3	— 0,1	Ca^{2+}, 1000	a) Rücktitration b) gut
6	11,2	11,4	+ 0,2	13,4	13,5	+ 0,1	Ca^{2+}, 1000	a) Rücktitration b) gut
7	11,2	11,3	+ 0,1	13,4	13,3	— 0,1	Ba^{2+}, 1000	a) Rücktitration b) gut
8	11,2	11,2	0,0	13,4	13,3	— 0,1	Ba^{2+}, 1000	a) Rücktitration b) gut
9	11,2	11,2	0,0	13,4	13,5	+ 0,1	Mn^{2+}, 55	a) Rücktitration b) noch gut, aber etwas unschärfer
10	11,2	11,1	— 0,1	13,4	13,3	— 0,1	Mn^{2+}, 55	a) Rücktitration b) noch gut, aber etwas unschärfer

Bei den Titrationen Nr. 5 und 6 erfolgte eine Maskierung mit Ammoniumsulfat.

Die Stabilitätsverhältnisse der in Frage kommenden NTA-Chelate sind bereits unter 3.3.1 erörtert.

Magnesiumionenkonzentrationen von 1000 mg/100 ml sind ohne Einfluß auf die Titration. 1000 mg Calciumionen bewirken bei der direkten Eisenbestimmung mit ÄDTA-Lösung eine unerträgliche Verzögerung der Potentialeinstellung. Titriert man aber mit der 0,1 m ÄDTA-Lösung etwas über und mißt anschließend den überschüssigen Chelatbildner mit 0,1 m Eisen(III)-chloridlösung zurück, so wird eine wesentliche Verbesserung der Endpunktserkennung erzielt. Bei der nachfolgenden Aluminiumbestimmung schwächen dann die Calciumionen das AlX-Chelat derart, daß bei der Titration mit Kupfer(II)-chloridlösung der Indicatorumschlag schnell zurückläuft. Aus diesem Grunde wird eine eindeutige Endpunktsermittlung unmöglich gemacht, und man erhält

einen starken Unterbefund an Aluminium. Diese Schwierigkeit läßt sich aber durch Zusatz von Ammoniumsulfat (einige Gramme), welches nach dem Hinzufügen aller Reagentien bei p_H 5,5 gelöst wird, umgehen. Der dabei ausfallende Calciumsulfatniederschlag beeinflußt die Endpunktserkennung nicht.

Die Anwesenheit von 55 mg Mangan(II)-ionen/100 ml kann toleriert werden.

Zusammenfassung

1. Für die chelatometrische Bestimmung von Eisen(III)-ionen neben Aluminiumionen wurden 3 Titrationsmethoden näher untersucht. Als Maßlösung diente dabei das Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA). Zur Feststellung des Titrationsendes waren die Indicatoren Sulfosalicylsäure (p_M-Indicator) sowie Variaminblau B-Base und Leukobase von Bindschedlers Grün (Redox-Indicatoren) am besten geeignet.

2. Die Eisenbestimmung hat bei p_H 1,8—2,0 und 20° C zu erfolgen. Trotzdem kann die Wechselwirkung zwischen ÄDTA und den Aluminiumionen, die für die nachfolgende Bestimmung unmaskiert bleiben müssen, nicht ganz unterdrückt werden. Aus diesem Grunde ist ein Konzentrationsbereich von etwa 5—60 mg Eisen neben 5—30 mg Aluminium/100 ml einzuhalten.

3. Bei den durch die Aluminiumionen aufgezwungenen Arbeitsbedingungen sprechen alle 3 Indicatoren nur langsam an. Titriert man aber mit der ÄDTA-Maßlösung etwas über und mißt anschließend mit einer Eisen(III)-salzlösung zurück, so wird eine schnellere Endpunktseinstellung erreicht. Ausdrücklich sei darauf hingewiesen, daß man sich bei dieser Indication einige Minuten Zeit nehmen muß.

4. Für die anschließende chelatometrische Aluminiumbestimmung wird am vorteilhaftesten gleich der Indicator verwendet, der sich schon nach der Eisenbestimmung in Lösung befindet. Dabei sind Redoxindicatoren den p_M-Indicatoren, welche durch größere Fremdionenkonzentrationen (Erdalkalien) sehr viel ungünstiger beeinflußt werden können, meistens überlegen.

5. Zur indirekten Aluminiumbestimmung fügt man überschüssigen Chelatbildner zur Lösung und erhöht anschließend den p_H-Wert. Wird die Lösung vor der Titration gekocht, so sind die Aluminiumwerte quantitativ. Unterbleibt das Aufkochen, so werden bei gleichen Titrationsbedingungen recht konstante Unterbefunde an Aluminium erhalten. Diese lassen sich jedoch durch eine empirische Titerstellung der Maßlösung eliminieren, so daß diese Arbeitsweise einfacher und deshalb vorzuziehen ist.

6. Werden die Aluminiumionen an ÄDTA gebunden, so kann der überschüssige Chelatbildner entweder bei p_H 3 oder bei p_H 5,5 zurücktitriert werden.

Bei p_H 3 mißt man mit Eisen(III)-salzmaßlösung gegen die Leukobase von Bindschedlers Grün zurück. Diese Arbeitsweise ist bei scharfem Endpunkt sehr einfach. Sie kann aber nur für solche Lösungen verwendet werden, die kaum Fremdsalze enthalten.

Bei p_H 5,5 wird mit Kupfer(II)-chloridlösung gegen Variaminblau B-Base zurücktitriert. Dabei stören kleinere Erdalkalikonzentrationen nicht.

7. Bei Verwendung eines Nitrilotriacetat(NTA)-Überschusses wird ebenfalls mit Kupfer(II)-chloridlösung gegen Variaminblau B-Base bei p_H 5,8 zurücktitriert. Da der Endpunkt nicht besonders scharf ist, hat man bei Titerstellung und Titration jeweils auf den gleichen Farbton zu titrieren. Bei dieser Methode stören selbst hohe Erdalkalikonzentrationen (1000 mg Mg, Ca, Ba/100 ml) und kleinere Mangan(II)-salzmengen nicht. Aus diesem Grunde wird diese Methode für die Praxis das größte Interesse beanspruchen.

8. Von den sich so ergebenden Kombinationsmöglichkeiten für chelatometrische Simultanbestimmungen des Eisens und Aluminiums sind 6 Methoden näher untersucht worden.

9. Die Ionen Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, $(TiO)^{2+}$, Pb^{2+}, Bi^{3+}, Co^{2+} und Ni^{2+} stören die Titration. Bei ganz geringen und immer fast gleichbleibenden Konzentrationen dieser störenden Ionen lassen sich diese unter Umständen durch eine empirische Titerstellung eliminieren.

10. Liegen neben Eisen sehr große Aluminiumionenkonzentrationen vor, so ist anzuraten, nach einer der mitgeteilten indirekten Bestimmungsverfahren mit Hilfe von NTA- oder ÄDTA-Lösung zunächst die Summe an Eisen und Aluminium zu erfassen. Anschließend läßt sich in einem weiteren aliquoten Teil der Probelösung Eisen(III)-salz z. B. sehr bequem nach einer vom Verf. mitgeteilten Titration mit Dichromatlösung bestimmen[16].

11. Abschließend kann gesagt werden, daß diese neuen chelatometrischen Nebeneinanderbestimmungen des Eisens und des Aluminiums trotz einiger Schwierigkeiten einen erheblichen Fortschritt gegenüber den bisher üblichen zeitraubenden Trennungs- und Bestimmungs-Verfahren darstellen. Arbeitet man bei Raumtemperatur, so kann eine Simultanbestimmung bequem in 10 min durchgeführt werden.

Die Titrationsmethoden dürften sich besonders für solche Reihenbestimmungen eignen, bei denen die Konzentrationsverhältnisse zu bestimmender und begleitender Ionen schon annähernd bekannt sind.

Der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik A.G., Ludwigshafen a. Rhein, bin ich für die Überlassung von Trilon BS zu Dank verpflichtet.

Literatur

[1] Biedermann, W.: Diss., Zürich 1947. — [2] Erdey, L., u. G. Rády: diese Z. **149**, 250 (1956). — [3] Flaschka, H.: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **39**, 38 (1952); vgl. diese Z. **137**, 453 (1952/53). — [4] Flaschka, H.: Mikrochim. Acta (Wien) **1954**,

361; vgl. diese Z. **144**, 397 (1955). — [5] Flaschka, H., u. H. Abdine: diese Z. **152**, 77 (1956). — [6] Flaschka, H., K. Ter Haar u. J. Bazen: Mikrochim. Acta (Wien) **1953**, 345; vgl. diese Z. **143**, 216 (1954). — [7] Johannsen, W., E. Bobowski u. P. Wehber: Metall **10**, 211 (1956); vgl. diese Z. **152**, 280 (1956). — [8] Milner, G. W. C., and J. L. Woodhead: Analyst. **79**, 363 (1954); vgl. diese Z. **144**, 213 (1955). — [9] Musil, A., u. M. Theis: diese Z. **144**, 351 (1955). — [10] Přibil, R.: Collect czechoslov. chem. Commun. **20**, 162 (1955). — Chem. Listy **49**, 179 (1955); vgl. diese Z. **149**, 135 (1956). — [11] Ringbom, A.: 8. Nord. Kemikermøde, Forh. **1953**, 96. — [12] Sajó, I.: Magyar Kémiai Folyóirat **60**, 268 (1954). — Acta chim. Acad. Sci. hung. **6**, 251 (1955); vgl. diese Z. **147**, 112 (1955). — [13] Schwarzenbach, G.: Die komplexometrische Titration, S. 74, 1. Aufl. Stuttgart: Enke 1955. — [14] Ter Haar, K., u. J. Bazen: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 23 (1954); vgl. diese Z. **142**, 457 (1954). — [15] Theis, M.: Radex-Rdsch. **1955**, 333. — [16] Wehber, P.: Angew. Chem. **66**, 271 (1954); vgl. diese Z. **144**, 397 (1955). — [17] Wehber, P.: Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 812; vgl. diese Z. **150**, 373 (1956). — [18] Wehber, P.: diese Z. **149**, 161 (1956). — [19] Wehber, P.: diese Z. **149**, 241 (1956). — [20] Wehber, P.: diese Z. **149**, 419 (1956). — [21] Wehber, P.: diese Z. **150**, 186 (1956). — [22] Wehber, P.: diese Z. **151**, 276 (1956). — [23] Wehber, P.: diese Z. **153**, 249 (1956). — [24] Wehber, P.: diese Z. **153**, 253 (1956). — [25] Wieland, H.: Ber. dtsch. chem. Ges. B. **48**, 1087 (1915).

P. Wehber, Elektrizitätswerk Wesertal GmbH., Hameln, Bahnhofstr. 18/20

Analytical Control Laboratory of the Drug Supply Undertaking
"Gyógyért" Budapest

Titration of Amidopyrine in non Aqueous Solvents

By
B. Láng and L. Tavaszy

With 2 Figures in the text

(Eingegangen am 1. April 1957)

Amidopyrine (4-dimethylamino-2.3-dimethyl-1-phenylpyrazol-5-one) is a valuable antipyretic and analgetic drug, extensively used since some sixty years till this very day.

The older methods for the assay of the crystalline substance or the compounded preparations of amidopyrine involve titrations with standard acid solutions[4,10,11,13], extraction of amidopyrine from compounded pharmaceutical preparations with chloroform, and weighing the remanent solid after removing the solvent[6,9]. Other principles have been also suggested[1a–f,6].

The 5-th revision of the Hungarian Pharmacopœia[12b] makes use of the permanganometric method of Schulek and Menyhárth[16] based on an oxydation reaction resulting in formation of dioxyamidopyrine. Rózsa[15] recommended standard ceric sulphate solution for the oxydation

of amidopyrine in a medium containing 12—15% sulphuric acid. Another newer method depends on the titration with silicotungstic acid[5], and an indirect chelatometric method has been also suggested[2].

The reproducibility of the former methods is about the order of 1%, and so they are useful chiefly for the assay of compounded preparations, the tolerated deviation of which being generally between 2 to 6%; the quality control of the crystalline amidopyrine requires more accurate procedures. Such analytical methods were likely to be found among the titration procedures in non aqueous media. Some methods of this type are already known. So Wichtl[18] used perchloric acid in dioxane as titrant, and naphtholbenzeine as indicator. Poethke and Horn[14] titrated amidopyrine in the presence of barbitural (Veronal) with *p*-toluene-sulphonic acid in chloroform using dimethylamidobenzaldehyde as indicator, suggested by Dietzel and Paul[3a]. Other authors[17], however, express the opinion, that it is possible to titrate in glacial acetic acid with perchloric acid only those pyrazolone derivatives, the molecule of which includes a "mobile" H-atom, which makes possible the building of a *pyrazol* skelet, containing a pair of coniugated double bonds.

As the solution of perchloric acid in dioxane is to be standardised daily, and the removing of water from the solvent is not a simple task, and the *p*-toluene sulphonic acid in chloroform is not as generally used, the aim of this study was to select a convenient method for the assay of amidopyrine by titration with perchloric acid in glacial acetic acid, the standard deviation of which does not exceed 0.2%.

Experimental

Potentiometric titrations were conducted with 0.1 N and 0.02 N perchloric acid in glacial acetic acid in different solvents and in the presence of different indicators. For the potentiometric titrations a "Metrohm E 150 A" typ p_H meter was used with saturated mercurous chloride as reference electrode and glass, platine or gold electrodes as indicating electrodes. Data and titrations curves, exposed in this paper, were collected from experiments conducted with mercurous chloride and glass electrodes. Readings were made at the millivolt scale, and the indicated potential differences in millivolt were plotted against millimeters of titrant consumed.

During titrations in benzene-glacial acetic acid, or in chloroform-glacial acetic acid (resp. in pure benzene, toluene, xylene, or chloroform) with 0,1 N perchloric acid a precipitate was separated near the equivalence point, or soon after it, rapidly becoming crystalline in structure. The precipitate occurs the sooner, the less is the acetic acid concentration of the solvent, resp. the higher is the concentration of the aprotic solvent (benzene, etc.).

Some typical curves of titration with 0.1 N perchloric acid in glacial acetic acid as titrant in glacial acetic acid, in chloroform-glacial acetic

acid (3 + 1), and in benzene-glacial acetic acid (3 + 1) are shown on Fig. 1. On the same figure is to be seen also the titration curve of amidopyrine with 1.0 N hydrochloric acid in distilled water, for comparison.

Fig. 1 shows, that in pure acetic acid the titration curve (*a*) is continuous. In this solvent precipitation does not occur. The inflexion of the curve is steeper, than that of the titration curve of N hydrochloric acid (*d*).

The titration performed in chloroform-glacial acetic acid mixture (3 + 1) shows an even steeper inflexion than the former one, and exhibits a good extent after the equivalence point a marked break (*b*); after this point the curve tends to ascend again. At the point, corresponding the maximum of the curve, some precipitate separates.

The titration curve is steepest in benzene-glacial acetic acid (3 + 1) medium; it exhibits a sharp maximum soon after the equivalence point. At this point of the titration the separation of a microcrystalline precipitate begins.

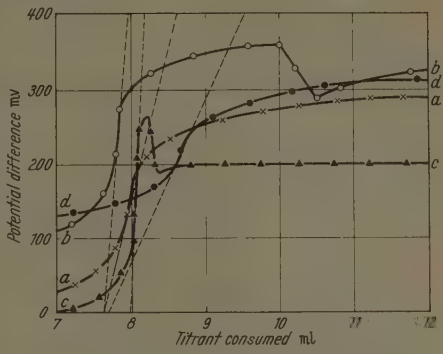


Fig. 1. Titration of amidopyrine in various solvents. *a* Titrant: 0,1 N perchloric acid; solvent: glacial acetic acid. *b* Titrant: 0,1 N perchloric acid; solvent: chloroform-glacial acetic acid (3+1). *c* Titrant: 0,1 N perchloric acid; solvent: benzene-glacial acetic acid (3+1). *d* Titrant: 1 N hydrochloric acid; solvent: water

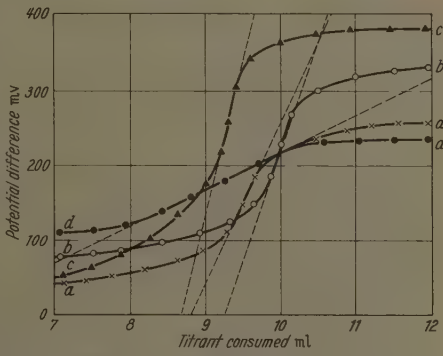


Fig. 2. Titration of amidopyrine in various solvents. *a* Titrant: 0,02 N perchloric acid; solvent: glacial acetic acid. *b* Titrant: 0,02 N perchloric acid; solvent: chloroform-glacial acetic acid (3+1). *c* Titrant: 0,02 N perchloric acid; solvent: benzene-glacial acetic acid (3+1). *d* Titrant: 0,1 N hydrochloric acid; solvent: water

Fig. 2 shows titration curves taken with 0.02 N perchloric acid in glacial acetic acid in the same solvents as former, and — for comparison — the titration curve of amidopyrine with 0.1 N hydrochloric acid in water. The tendency of the curves correspond to the ones taken in the former experiments, but breaks at or after the equivalence point did not occur, and no precipitation occured either.

To express the difference between the course of the titration curves more markedly, the direction tangents of the straight lines drown through the inflexion points of the respective curves (broken lines on Fig. 1 and Fig. 2) were calculated and presented in Table 1.

Table 1. *Direction-Tangents of Straight Lines Drawn to the Inflexion Points of Potentiometric Titration Curves of Amidopyrine*

Titrant	Composition of solvent	Quantity ml	Quantity of sample, mg equivalent	Direction-tangents*
0.1 N HCl	Water	20	0.9—1.0	0.5
1 N HCl	Water	40	9—10	2.2
0.02 N $HClO_4$	GAA** alone	20	0.18—0.2	2.1
0.02 N $HClO_4$	GAA + $CHCl_3$ (1 + 3)	20	0.18—0.2	3.1
0,02 N $HClO_4$	GAA + C_6H_6 (1 + 3)	20	0,18—0.2	4.0
0.1 N $HClO_4$	GAA alone	20	0.9—1.0	4.2
0.1 N $HClO_4$	GAA + $CHCl_3$ (1 + 3)	20	0.9—1.0	11.4
0.1 N $HClO_4$	GAA + C_6H_6 (1 + 3)	20	0.9—1.0	20.0

* If the scale of 100 mv potential difference is chosen to be equal to the scale of 1 ml titrant consumed.

** GAA = Glacial acetic acid, dehydrated with acetic anhydride.

The precipitate from the benzene-acetic acid mixture, separated during titration with 0.1 N perchloric acid, was collected on a sintered glass filter crucible, washed with light petroleum (boiling point 50 to 60° C), dissolved in water, and its perchloric acid content was determined by titration with 0.1 N sodium hydroxide, using phenolphthalein as indicator. After the titration the mixture was transferred quantitatively into a separator funnel, made alcaline with a few drops of the former titrant, extracted with three successive 20 ml portions of chloroform. The combined extracts were filtered through a small wad covered with some anhydrous sodium sulfate. After removing the solvent the residual amidopyrine was dissolved in benzene-glacial acetic acid (3 + 1) mixture and titrated with 0.1 N perchloric acid in the manner to be described later.

It was found, that the composition of the precipitate depends on the relative excess of perchloric acid present. If equivalent amounts of perchloric acid reacted with amidopyrine, the precipitate contained both constituents in equimolecular quantities. If the perchloric acid was added in double excess, the precipitate consisted of 2 equivalents perchloric acid for 1 equivalent amidopyrine. And, at last, if the perchloric acid was 3 or more times in excess of the equimolecular proportion, the pre-

cipitate contained 3 equivalents perchloric acid for one molecule amidopyrine. Higher excesses of the perchloric acid did not influence the composition of the precipitate over this limit.

To the discussion of this observation will be returned later, and now the titration procedure will be described as it was found to be most convenient among the variants tried out in accordance with the aim of this work.

As it may be concluded from Fig. 1 (p. 341) as well as from the direction-tangents presented in Table 1, the titration in benzene-acetic acid with 0.1 N perchloric acid proved to be most suitable for the given purpose. For visual titration diphenylamine orange was found to be best to indicate the endpoint, as its colour changes sharply from greenish lemon yellow into pure pink (the transitory colour, an orange one, appears more frequently in titrations with 0.02 N perchloric acid), exactly at the inflexion point of the titration curve, i.e. at the equivalence point of the neutralisation reaction.

The colour changes are sufficiently sharp even in titrations with 0.02 N perchloric acid.

Procedure

Reagents. 0.1 N Perchloric acid in glacial acetic acid is prepared according to the prescription of EKEBLAD[3b] using glacial acetic acid, dehydrated with acetic anhydride. A small excess of the acetic anhydride does not interfere with the titration of amidopyrine.

0.02 N Perchloric acid in glacial acetic acid is prepared by diluting 200 ml of 0.1 N solution with dehydrated glacial acetic acid to one l.

Benzene-acetic acid is prepared by diluting 1 volume dehydrated glacial acetic acid with 3 volumes of anhydrous benzene.

Indicator-solution is prepared by dissolving 1.0 g sodium *p*-diphenylamine-azobenzenesulfonate ("diphenylamine orange" or "tropaeolin 00") in 100 ml dehydrated glacial acetic acid.

Potassium bicarbonate: analytical grade*; this substance is used for standardization of the 0.1 N and 0.02 N perchloric acid solution.

Glacial acetic acid, solvent, is dehydrated with acetic anhydride.

Standardization of the titrating solutions. Transfer 20 ml of the dehydrated glacial acetic acid into a dry 100 ml flask, add 2 drops of the indicator solution. Neutralize the solvent by adding a few drops of the titrant until the greenish lemon yellow colour of the solution changes to pure pink. To the neutralized solvent add about 100 mg potassium bicarbonate, exactly weighed by difference, dissolve it by gentle heating, cool to room temperature and titrate with 0.1 N perchloric acid solution until the colour of the mixture changes to pink as above. Note the temperature of the titrant.

* The wanted quality may be prepared—if necessary—by recrystallizing a sample of the compound from destilled water saturated with carbon dioxyde, and drying the pulverised crystalls over freshly ignited sodium sulphate in an atmosphere of carbon dioxyde[12a].

The standardization of the 0.02 N perchloric acid solution is accomplished in similar way. The sample may be taken from a stock solution.

Titration of amidopyrine. Pour 20 ml benzene-glacial acetic acid mixture into a 100 ml flask, add 2 drops of the indicator solution, and sufficient quantity of the titrant to accomplish the colour change from greeny yellow to pink. Add to the neutralized solvent about 200—250 mg of the sample, accurately weighed by difference—if the titration is to be performed with 0.1 N titrant; if the 0.02 N perchloric acid is to be used, the quantity of the sample will be about 40—50 mg. Dissolve the substance in the solvent at room temperature, or use gentle heating to accelerate the process. Titrate the solution—cooled to room temperature if necessary—with 0.1 N or 0.02 N perchloric acid as described above. Note the temperature of the titrant.

1 ml of 0.1 N perchloric acid is equivalent to 23.129 mg amidopyrine.

If there is a notable difference between the temperature of the titrant at the time of standardisation, and at the time of assay, the difference must be taken in consideration. The following formula is suitable for the necessary correction[7a]

$$N_1 = \frac{N_0}{1 + 0.001\,(t_1 - t_0)}.$$

t_0 temperature of the titrant at the time of standardization; t_1 temperature of the titrant at the time of assay; N_0 normality of the titrant at temperature t_0 C°; N_1 normality of the titrant at temperature t_0 C°.

Results and Discussion

During the potentiometric titration of amidopyrine in benzene-glacial acetic acid mixture (3 + 1) with 0.1 N perchloric acid in glacial acetic acid, after passing the equivalence point a crystalline precipitate separates. The amidopyrine and perchloric acid contents of the precipitates were found to be in equimolecular ratio. After the occurence of the precipitate the potential difference of the electrodes decreases abruptly, as it is shown on Fig. 1 (p. 341) curve *a* (the curve exhibits a sharp break).

This phenomenon may be interpreted as follows: Around both N atoms of the pyrazolone ring, in the crystalline amidopyrine perchlorate precipitate, which are inclined to polarization (though not basic in aqueous medium), developes a considerable density of electrones; so these atoms attract protons from the $CH_3COOH_2^+$ ions as well as from the surface of the glass electrode (and asuming a state similar in quality, though by no means in quantity, to that of the quaternary N atoms, they "bind" of course a corresponding number of perchlorate ions), therefore the potencial difference of the pair of electrodes decreases.

After the breaking point the potential difference of the electrodes tends to increase again, though very slowly.

The separation of precipitate occurs also in pure benzene, toluene or xylene solution of amidopyrine, and rather before the equivalence point of the titration, the solubility of amidopyrine perchlorate apparently. being less in these solvents, than in the mixture of benzene and glacial acetic acid. The endpoint of titrations made in such media is not suffi-

ciently sharp presumably; the precipitate adsorbs and/or includes also some of the unreacted amidopyrine, and it reacts rather slowly with the titrant.

The method described above appears more suitable for the assay of crystalline amidopyrine, than the procedures reviewed or quoted in this paper. As it is shown in Table 2, samples of about 200 mg dissolved in 20 ml benzene-glacial acetic acid mixture may be titrated with 0,1 N titrant, using diphenylamine orange as indicator, with a standard deviation of 0,17%. The mean value of the recovered quantity differed in these experiments by 0.1% from the amount, taken for assay ("theoretical value" of the compound taken for titrations).

Table 2. *Titration of Amidopyrine with 0.1 N Perchloric Acid in Benzene-Glacial Acetic Acid Mixture (3 + 1), Using Diphenylamine Orange as Indicator*

Sample taken mg	Titrant consumed ml	Amidopyrine recovered			Deviation from the	
		single titrations		mean value	mean value	theoretical value
		mg	%	%	%	%
217.0*	9.36	216.5	99.8	99.9	— 0.1	— 0.2
217.0	9.36	216.5	99.8	99.9	— 0.1	— 0.2
217.0	9.39	217.3	100.1	99.9	+ 0.2	+ 0.1
217.0	9.37	216.7	99.9	99.9	0	— 0.1
217.0	9.37	216.7	99.9	99.9	0	— 0.1
217.0	9.35	216.2	99.6	99.9	— 0.3	— 0.4
214.2	9.24	213.8	99.8	99.9	— 0.1	— 0.2
207.0	8.94	206.8	99.9	99.9	0	— 0.1
193.5	8.34	193.0	99.8	99.9	— 0.1	— 0.2
193.4	8.38	193.8	100.2	99.9	+ 0.3	+ 0.2
203.1	8.79	203.4	100.1	99.9	+ 0.2	+ 0.1

Standard deviation of the procedure: 0.17%.
* Taken from stock solution.

Table 3. *Titration of Amidopyrine with 0.02 N Perchloric Acid in Benzene-Glacial Acetic Acid Mixture (3 + 1), Using Diphenylamine Orange as Indicator*

Sample taken mg	Titrant consumed ml	Amidopyrine recovered			Deviation from the	
		single titrations		mean value	mean value	theoretical value
		mg	%	%	%	%
42.4	9.13	42.2	99.6	99.7	— 0.1	— 0.3
41.6	8.98	41.1	99.9	99.7	+ 0.2	— 0.1
42.9	9.25	42.7	99.7	99.7	0	— 0.3
44.2	9.47	43.7	99.1	99.7	— 0.6	— 0.9
49.3	10.67	49.3	100.0	99.7	+ 0.3	0
46.2	9.95	46.0	99.7	99.7	0	— 0.3

Standard deviation 0.33%.

The standard deviation of the titrations with 0.02 N perchloric acid — as it is shown on Table 3—was 0.33%.

The data, presented on Table 2 show, that for our purpose, the assay of crystalline amidopyrine with a standard deviation not greater than 0.2%, the titration with 0.1 N perchloric acid is quite satisfactory. The titration with 0.02 N titrant (Table 3, p. 345) does not come up to the mark, and may be useful only if there is not enough of the sample to use the more exact variant of the procedure.

Any compounds, attracting protons under the described circumstances—e. g. anorganic bases and salts, alcaloides and other organic bases and their salts, purine compounds, sulfonamides, antipyrine, phenacetine, hexamethylen tetramine, carbamide etc.—will apparently interfere with any variants of simple titration methods in non aqueous solvents. Some of the interferences of such compounds may be eliminated by adopting suitable differential titration procedures, or by isolation of amidopyrine before titration. The common acidic drugs, however, such as salicylic acid, acetyl salicylic acid, or carboxylic acids in general, barbiturates (except salts of them) do not influence neither the results, nor the accuracy of the titrations. Haloidic salts of alcaloides in a rate not higher than 10 : 1 to the amidopyrine present, do not cause practically notable failures. On this occasion we do not want to discuss, however, more closely the assay of compounded amidopyrine preparations.

Summary

Some of the methods, suitable for the assay of amidopyrine were reviewed, and attempts were made to develope a precise and convenient titration procedure in non aqueous medium.

The precipitates, separating during titration of amidopyrine in benzene-acetic acid (3 + 1) mixture with 0.1 N perchloric acid in acetic acid were analysed. The molecular relation between the amidopyrine and perchloric acid, constituting the precipitate, is variable between 1 : 1 and 1 : 3 in accordance with the relative excess of perchloric acid added.

A detailed prescription is suggested for the assay of amidopyrine by titrating a sample of about 200 mg dissolved in 20 ml benzene-glacial acetic acid (3 + 1) with 0.1 N perchloric acid in glacial acetic acid. 1% glacial acetic acid solution of diphenylamine orange is recommended as indicator. The standard deviation of the procedure is 0.17%.

Titration of amidopyrine (samples of about 40 mg) with 0.02 N perchloric acid solution may be accomplished as with the 0.1 N titrant. The standard deviation in the latter case is 0.33%.

References

[1a] Bourcet, P.: Bull. Soc. chim. Paris **33**, 572 (1905); cf. Z. analyt. Chem. **89**, 428 (1932). — [1b] Knichoviecka, J.: Bull. trav. pharm. Etat No. **4**, 6 (1925). — [1c] Machtou, R.: J. Pharmac. Chim. **13**, 329 (1931); cf. Z. analyt. Chem. **89**, 427 1932). — [1d] Maricq, L.: Bull. Soc. chim. Belgique **40**, 361 (1931); cf. Z. analyt.

Chem. **89**, 427 (1932). — [1e] Oliveri-Mandala, E., and E. Calderaro: Gazz. chim. ital. **51**, I, 324 (1921); cf. Z. analyt. Chem. **89**, 427 (1932). — [1f] Patein, G.: C. R. Acad. Sci. **125**, 256 (1897); cf. Z. analyt. Chem. **89**, 428 (1932). — [2] Budĕšínský, B.: Pharmazie **10**, 597 (1955); cf. Z. analyt. Chem. **151**, 206 (1956). — [3a] Dietzel, R., and W. Paul: Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **273**, 507 (1933); **278**, 408 (1938). — [3b] Ekeblad, P.: J. Pharmacy Pharmacol. **4**, 636 (1952); cf. Z. analyt. Chem. **139**, 122 (1953). — [4] Erikson, S.: Svensk farmac. Tidskr. **34**, 1 (1930); cf. Z. analyt. Chem. **90**, 69 (1932). — [5] Graf, E., and E. Fiedler: Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **256/58**, 401 (1953). — [6] Hanson, J.: J. Assoc. off. agric. Chemists **7**, 29 (1923). — [7a] Higuchi, T., and J. Concha: J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **40**, 173 (1951). — [7b] Seaman, W., and E. Allen: Analyt. Chemistry **23**, 592 (1951); cf. Z. analyt. Chem. **137**, 216 (1952/53). — [8] Kaiser, H., and H. Spekker: Z. analyt. Chem. **149**, 46 (1956). — [9] National Formulary (USA) X. 1955. pp. 38—40. — [10] Pegurier, G.: Ann. Chim. anal. appl. **10**, 393 (1905). — [11] Pharmacopoea Gallica, Editio Septima 1949. p. 40. — [12] Pharmacopoea Hungarica, Editio Quinta 1954: **a** Tom. I. p. 317; **b** Tom. II. p. 80. — [13] Pharmacopoea Sovietica, Editio Octava 1952. p. 407. — [14] Poethke, W., and D. Horn: Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **94**, 41 (1955); cf. Z. analyt. Chem. **150**, 131 (1956). — [15] Rózsa, P.: Magyar Kémiai Folyóirat **59**, 220 (1953); cf. Z. analyt. Chem. **145**, 443 (1955). — [16] Schulek, E., and P. Menyhárth: Ber. ùng. pharmaz. Ges. 8, 29 (1932); Z. analyt. Chem. **89**, 426 (1932). — [17] Veibel, S., K. Eggersen and S. C. Linholt: Acta chem. scand. **6**, 1066 (1952); cf. Z. analyt. Chem. **141**, 203 (1954). — [18] Wichtl, M.: Scientia pharmac. **21**, 30 (1953).

Dr. Láng, Béla, Budapest II. Kelemen László-u. 7. Tavaszy, László, Budapest, I. Mihály-u. 14./b. (Ungarn)

Darjeeling Government College, Darjeeling, India

Use of Organic Reagents in Inorganic Analysis

Part V

Paperchromatography of Some Metal Complexes of 1-Nitroso-2-hydroxy-3-naphthoic Acid*

By

Sachindra Kumar Datta and Prafullanath Ghose

With 1 Figure in the text

(Eingegangen am 11. Juni 1957)

Organic reagents have found application in chromatographic works as 1) developing agents, 2) chromogenic sprays, 3) metal chelates, 4) complexing agents in the developing solvents, and 5) for impregnating filter paper strips. Chromatography of inorganic cations on the filter paper provides rapid and sensitive methods for the detection, estimation and separation

* Part IV: See Z. anal. Chem. **155**, 241 (1957).

of the ions. A number of organic reagents which form coloured complexes with various cations, have been employed as chromogenic spraying agents for obtaining detectable chromatogram of metals[20]. The reagents like 8-quinolinol, diphenyl thiocarbazone, resorcinol[22], alizarin, rhodizonate, aluminon, rubeanic acid[9] and benzidine deserve special mention.

Increasing interest in the use of chelating agents for inorgance chromatographic separation has been shown recently. 8-Quinolinol (oxine) forms chelate complexes with a large number of inorganic ions[21]. Reeves and Crumpler[22] developed a partition chromatographic method for the separation of the oxine complexes of Al, Ni, Cu, Bi, Zn, Cd, Hg, Fe and Ag. Laskowski and McCrone[19] used this reagent for the separation of the cations on the filter paper using two dimensional chromatographic method. The separation of the metallic mixtures of iron and lead, aluminium and cobalt, iron and copper etc. have been successfully effected by chromatographing the ions on 8-quinolinol-impregnated filter paper. Fernando and de Silva[15] employed filter papers impregnated with the azo-derivatives of oxine for the separation of metals: Hg, Al, Mg, Ni, Cd, Zn, Co, Cu, Mn and U. 2-Thenoyl trifluoro acetone[7,17,23] forms intensely coloured chelates with metals like iron, cobalt, nickel, manganese and copper. A mixed solvent consisting of benzene, methanol and acetic acid was used by Berg and McIntyre[4] for the effective separation of the chelates on the filter paper. Acetyl acetonates of cobalt, copper and nickel that form at p_H 7, were separated by Berg and Strassner[5] on the filter paper by a mixture of cyclohexane, dioxane and methanol as developing solvent. They further carried out a chromatographic separation of the chelates of 2-thenoyl perfluoro butyryl methane and 2-furoyl perfluoro-butyryl methane with iron, copper, nickel, cobalt and manganese using petroleum ether/methanol mixture[6]. The method of filter paper partition chromatography using 2-methyl tetrahydrofuran for the separation of uranium from other metals, was first reported by Arden and co-workers[2]. Extraction of uranyl nitrate from its solution was carried out on a strip of absorbant paper, using this reagent. The chromatograms obtained were developed with potassium ferrocyanide reagent. Cobalt has been isolated from other ions and determined by chromatographing the cobalt complexes of nitroso-R salt[13] or 2-nitroso-1-naphthol[3].

It was observed by the present authors that 1-nitroso-2-hydroxy-3-naphthoic acid forms coloured complexes with cobalt[10], thorium, zirconium[11], uranium and palladium[12]. These complexes are soluble and stable in high acid concentration and some in ammonia. Because of the growing interest in the use of organic complexing agents for inorganic chromatographic separations[1,14], an investigation was undertaken in order to find out whether a paper chromatographic method could be developed to

separate the complexes of *cobalt, thorium, zirconium, palladium and uranium,* with 1-nitroso-2-hydroxy-3-naphthoic acid. The present communication is an out-come of that investigation.

Experimental

Apparatus. Hydrometer cylinders, 45 cm tall and 8 cm in diameter, were used as chromatographic chambers. The paper strips were kept in position by means of specially designed stands made of glass. Whatman no. 1 filter paper was used as the chromatographic medium. Strips of 2.5 inch. wide and of appropriate length were cut from the sheets.

A 'Hanovia' Model-7 (England) ultraviolet lamp was used for taking readings under ultraviolet light.

Solutions of cations. All reagents were of analytical grade and solutions prepared from the soluble chlorides, sulphates or nitrates etc.

Developing solvents. All solvents were C. P., used without further purification.

1-Nitroso-2-hydroxy-3-naphthoic acid. was prepared according to the method, described earlier[10].

Preparation of Complexes

Cobalt. A solution of cobaltous chloride was diluted to 50 ml, heated to boiling and then was added to it with stirring an 1% solution of the reagent in hot water. The brownish red precipitate, which formed, coagulated and collected at the bottom of the beaker on boiling for 2 min. The precipitate was allowed to stand for 2 hours, filtered by decantation, washed with hot acetic acid (1 : 2) and then with boiling water.

Thorium and Zirconium. A quantity of thorium or zirconium solution, made neutral to congo red, was heated to 80° C. A 1% solution of the reagent, followed by 1 ml of 2% ammonium acetate solution, was added to it. The mixture was heated for 5 min on a boiling water bath. The yellow precipitate of thorium or zirconium complex appeared, which was filtered, washed with water and then with alcohol.

Palladium and Uranium. A solution of palladium or uranium was brought to p_H 3.5, by adding acetate buffer mixture, which was then heated to boiling. An alcoholic solution (1%) of the reagent was added to the hot solution, until the precipitation was complete. The mixture was digested on a water bath for 20 min. The reddish brown precipitate of palladium or the orange precipitate of uranium was filtered and washed similarly.

Preparation of the Paper Strips

Traces of iron and possibly other metals present in Whatman no. 1 filter paper cause serious defects in the chromatograms. The strips were therefore, washed by ascending chromatography in a mixture of acetic acid-pyridine-hydrochloric acid-water (15 : 5 : 2 : 78). The cations present as impurities in the paper move with the front and form a brown band at the top of the strip, which was sliced off. The washed strips were thoroughly dried in air in a fume hood and stored in vacuum desiccator over $CaCl_2$. The salt-impregnated papers were prepared by dipping such washed strips into a 3% aqueous solution of the salt and then dried and stored similarly.

A large number of solvent mixtures, of various combinations, composed of n-butanol, isobutanol, tertiary butanol, ethyl alcohol, pyridine, dioxan, acetone, methyl isobutyl carbinol, methyl ethyl ketone, ethylacetate, methanol, phenol, benzene, toluene, amylalcohol and water etc, in different proportions, were tested as the mobile phase. Solvent mixtures containing water as one of the components

proved futile. The commonly used solvent mixtures like 1-butanol-HCl, 1-butanol-acetic acid-water, pyridine-acetic acid-water, did not show any promise. Water immiscible solvents like, benzene, toluene, etc, also could not effect movement of the metal complexes. All the complexes except that of cobalt, were practically insoluble in all organic solvents. They were however, more or less soluble in pyridine. The cobalt complex is soluble in acetone, dioxan, tert. butyl alcohol, methyl ethyl ketone, amyl alcohol and methyl isobutyl carbinol. All the complexes are soluble in acids and ammonium carbonate. The cobalt, uranium and palladium salts are soluble in dil. ammonia but the thorium and zirconium salts are not. As all the complexes are soluble in dil. hydrochloric acid, it was expected that an organic solvent or solvent-mixture containing HCl might be used as a developing solvent. Some of the typical mixtures of a large number of solvents, consisting of various combinations, that were tried, are shown in Table 2 (p. 352).

Procedure

Spotting of Paper Strips

0.1 g of each metal salt was dissolved in 10 ml of 2 N HCl solution giving a concentration of 10 g per litre. One micro litre aliquots of the solutions to be chromatographed were pipetted with a micro-pipette and applied on the penciled starting line of the paper strip to form spots about 3.5 mm in diameter and dried. Several 1 μl aliquots can be applied to the same spot, without enlarging its area, on drying the paper after each application. 5 μl of each solution were used in spotting the paper. 50 μg of each metal complex were, therefore, present in the final spot. The solution of cobalt, palladium, and uranium complexes were also made in 2 N NH_4OH, when deep coloured solutions were obtained, cobalt gave a deep red, palladium brown and uranium a yellow coloured solution. The colours of the acid solutions were not so deep. Similar spottings were also made on the salt-impregnated papers. The spotted strips were air dried, before development.

Table 1. *Colour of the Spots on the Chromatograms*

Complex of	Chromogenic Reagents							
	None		Ammonia		Alizarin-NH_3		Resorcinol	
	D.L.	U.V.	D.L.	U.V.	D.L.	U.V.	D.L.	U.V.
Co	red	chocolate	grey	black	—	—	brown	red
Pd	brown	yellow	brown	reddish-brown	—	—	brown	grey
U^{VI}	yellow	greenish-yellow	brown	grey	greyish-blue	violet	pale-yellow	greenish-yellow
Th	none	none	—	—	pink	violet	—	—
Zr	none	none	—	—	reddish-brown	chocolate	—	—
Reagent	orange	cobalt-blue	—	—	—	—	—	—

D. L = day light. U.V = ultraviolet light.

Developments of Chromatograms

Solvent mixtures were placed in the hydrometer cylinders, which acted as chromatographic chambers. The walls of the chamber were lined with filter paper soaked with the solvent in order to saturate rapidly the chamber with the vapour of

the solvent. The chambers were allowed to saturate completely for 12 hours. The spotted strips were then hung inside the chambers saturated with vapour and equilibriated for 1 hour before immersion in the solvent. The development of the chromatograms were generally complete within 3-4 hours, when the solvent front has ascended approximately 25 cm.

Detection of Spots on the Chromatograms

The positions of the cobalt, uranium and palladium complexes were detected by their pale red, yellow and brown spots on the developed chromatogram after a short exposure to ammonia which became more prominent under ultraviolet illumination. These were also detected by exposure first in ammonia and then in H_2S. Cobalt, palladium and uranium showed grey, brown and brown colours respectively. A chromogenic spray of resorcinol in alcoholic solution exhibited characteristic coloured spots of these metals (vide Table 1). In such spray the upper end of the paper strip was held in one hand and the tip of a 1 ml bacteriological pipette filled with the spraying solution was applied to the strip at the solvent front line. The solution was allowed to flow down the length of the strip for a few seconds, until the paper was soaked down to the starting line. This "pouring technique" is quicker and cleaner than spraying or dipping methods.

The spots of the thorium and zirconium complexes were not visible, as they appear almost colourless when present in microgram quantities in very dilute acid solutions. These metals were detected by alizarin-ammonia spray[18]. A 0.5% solution of alizarin in alcohol was exposed to ammonia vapour for 1 hour, when the colour of the solution changed from amber to violet. This solution on spraying upon the filter paper, produced a yellow background and the positions of thorium and zirconium were located by pink and brown patches respectively. All the chromatograms were examined under the ultraviolet light also. A chromatogram of Co, Ni and U using solvent mixture S-6, is shown in Fig. 1.

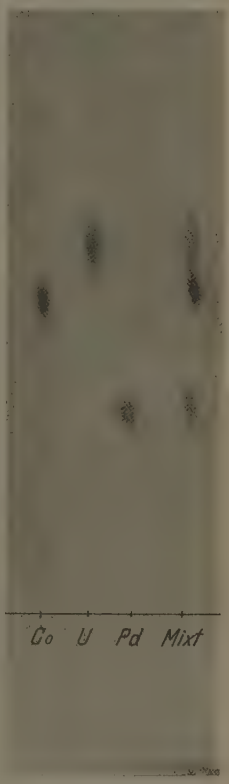


Fig. 1. Chromatogram of the metal complexes

Results

A large number of solvent mixtures were used with plain and salt impregnated papers for the chromatographic study of the metal complexes. R_f values for several solvents systems and on various types of papers are given in Table 2 (p. 352). These values are averages obtained from numerous chromatograms.

It was observed that none of the above solvent mixtures and many other tried, was able to move the thorium and zirconium salts. The solvent mixture no. S-6 was most suitable on plain paper for the resolution of the mixture of cobalt, palladium and uranium complexes. NaCl- or KCl-impregnated

papers increased the mobility of the complexes with this developing solvent. The other solvents did not prove suitable for the separation of these metals, nor the papers impregnated with substances other than NaCl or KCl were useful. The movement of the metals was extremely slow on papers soaked with sodium silicate and the solvent front took much longer time to ascend the desired height. It was further noted that the presence of hydrochloric acid in the developing solvent was essential for the movement of cobalt, palladium and uranium. A large volume of HCl however, gave higher R_f values for the metals, but, these brought them so close that separation became impossible. The influence of HCl on the R_f values of these metals salts, with the solvent mixture containing acetone, isobutyl alcohol and HCl, was studied and the results recorded in Table 3, show that the presence of more than 2% HCl (12N) by volume was not desirable for the separation of these metals. Moreover,

Table 2. *R_f Values of Metal/1-Nitroso-2-hydroxy-3-naphtholates in Mixed Solvent Systems*

No.	Solvent system	Vol. ratio	Type of paper	R_f values of metal complexes				
				Co	Pd	U	Th	Zr
S-1	Acetone-dioxan-HCl (12N)	70 : 25 : 6	plain	0.93	0.90	0.00	0.00	0.00
S-2	Isobutyl alcohol-dioxan-pyridine	65 : 30 : 5	,,	0.76	0.71	0.68	0.00	0.00
S-3	Isobutyl alcohol-dioxan-HCl (12N)	70 : 20 : 10	,,	0.97	0.89	0.93	0.00	0.00
S-4	Tert. butyl alcohol-acetone-acetic acid	50 : 40 : 10	,,	0.00	0.00	0.00	00.0	0.00
S-5	Acetone-isobutyl alcohol-pyridine-HCl (12N)	60 : 25 : 12 : 2	,,	0.12	0.11	0.20	0.00	0.01
			NaCl	0.11	0.14	0.21	0.02	0.03
			KCl	0.09	0.00	0.16	0.01	0.02
			$MgSO_4$	0.21	0.12	0.28	0.00	0.00
			$Zn(NO_3)_2$	0.16	0.00	0.32	0.00	0.00
			borax	0.12	0.12	0.20	0.00	0.00
			alum	0.10	0.00	0.18	0.00	0.00
			silicate	0.07	0.00	0.10	0.00	0.00
			starch	0.18	0.21	0.26	0.00	0.00
S-6	Acetone-isobutyl-alcohol-HCl (12N)	60 : 38 : 2	plain	0.45	0.29	0.53	0.00	0.00
			NaCl	0.59	0.48	0.58	0.00	0.00
			KCl	0.30	0.38	0.42	0.00	0.00
			$MgSO_4$	0.26	0.37	0.30	0.00	0.00
			$Zn(NO_3)_2$	0.35	0.00	0.41	0.00	0.00
			borax	0.30	0.29	0.38	0.00	0.00
			alum	0.24	0.33	0.23	0.00	0.00
			silicate	0.00	0.00	0.15	0.00	0.00
			starch	0.33	0.30	0.41	0.00	0.00

Table 2 (continued)

No.	Solvent system	Vol. ratio	Type of paper	R_f values of metal complexes				
				Co	Pd	U	Th	Zr
S-7	Acetone-isobutyl alcohol-tert. butyl alcohol-pyridine-HCl (12N)	35 : 25 : 35 : 2 : 3	plain	0.64	0.60	0.70	0.00	0.00
			NaCl	0.61	0.58	0.64	0.00	0.00
			KCl	0.40	0.42	0.48	0.00	0.00
			$MgSO_4$	0.30	0.31	0.42	0.00	0.00
			$Zn(NO_3)_2$	0.28	0.19	0.21	0.00	0.00
			borax	0.33	0.38	0.41	0.00	0.00
			alum	0.26	0.19	0.28	0.00	0.00
			silicate	0.18	0.13	0.21	0.00	0.00
			starch	0.31	0.29	0.35	0.00	0.00
S-8	Acetone-tert. butyl alcohol-HCl (12N)	50 : 45 : 5	plain	0.68	0.63	0.75	0.00	0.00
			NaCl	0.52	0.49	0.60	0.00	0.00
			KCl	0.43	0.47	0.56	0.00	0.00
			$MgSO_4$	0.28	0.32	0.33	0.00	0.00
			$Zn(NO_3)_2$	0.31	0.23	0.35	0.00	0.00
			Borax	0.37	0.21	0.41	0.00	0.00
			alum	0.19	0.24	0.32	0.00	0.00
			Silicate	0.12	0.10	0.18	0.00	0.00
			starch	0.42	0.39	0.45	0.00	0.00

Table 3. *Effect of HCl Concentration on the R_f Values of Metals*

Metals	Volume of 12 N HCl %					
	0	2	5	10	15	20
	R_f values					
Co	0.21	0.45	0.68	0.73	0.83	0.93
Pd	0.00	0.29	0.57	0.68	0.80	0.88
U	0.23	0.53	0.73	0.79	0.92	0.99

the colour of the spots faded with large excess of HCl. For the separation work, equal molar mixtures of cobalt, palladium and uranium metal solutions were converted to the mixture of the complexes by precipitating them with the reagent in the same manner, as was used for the preparation of the pure complexes. The mixed precipitates were filtered, washed and then dissolved in 2N NH_4OH. Similar chromatograms were obtained regardless of whether the complexes were prepared individually and then mixed or prepared together and whether they were dissolved in HCl or ammonia for spotting. The solution in ammonia (in case of Co, Pd and U only) gave better results and the chromatograms were deeper in colour.

Reproducibility of R_f Values

The reproducibility of R_f values obtained from the chromatograms of Co, Pd and U complexes, with the solvent mixture no. S-6, on plain paper,

are shown in Table 4. The chromatograms were run for 3 hours, at a temperature of 21° ± 3°C, the values are averages obtained from a number of chromatograms run on different days. It appears that the reproducibility of R_f values was good.

Table 4. *Reproducibility of R_f Values at 21 ± 3°C*

Metal	No. of runs	Average R_f	Max. deviation	Average dev.
Co	12	0.45	0.03	0.02
Pd	12	0.29	0.05	0.03
U	12	0.53	0.03	0.02

Verification for the Migration of Metal Complexes

It was felt necessary to verify if the metals moved as complexes of the reagents at all or they have moved as free ions. Similar experiments were, therefore, carried out with metal salt solutions of cobalt, palladium, and uranium. The salts of Th and Zr were not tested, as these metals did not move at all in the previous experiments. Plain papers were spotted with the metal chlorides, instead of their complexes and developed with solvent no. S-6, by following the same procedure. It is found from the Table 5 that the chromatograms, obtained with the free metals, were not similar to those produced by their complexes, their R_f values are entirely different.

Table 5. *R_f Values of the Chromatograms of the Free Metals*

Salt	Solvent mixture	R_f values
$CoCl_2$	Acetone : isobutyl alcohol : HCl (12N) = 60 : 38 : 2	0.06
$PdCl_2$	,,	0.56
UCl_6	,,	0.25

Summary

Paper chromatography of cobalt, palladium, uranium, thorium, and zirconium/1-nitroso-2-hydroxy-3-naphtholates which are quantitatively precipitated, has been studied. As most of the complexes were not soluble in organic solvents, their hydrochloric acid solutions and solution of the cobalt, palladium, and uranium complexes in ammonium hydroxide were used for spotting. A large number of developing solvents were tried both on plain and salt-impregnated papers. A solvent mixture containing 60% acetone, 38% isobutyl alcohol and 2% 12N HCl, by volume was found suitable for the resolution of a mixture of complexes of cobalt, palladium, and uranium on plain paper. Thorium and zirconium complexes, however, did not move appreciably with any of the solvent mixtures tried. The paper impregnated with salt solutions did not show any improvement in the separation. The effect of HCl in the above solvent

mixture on the separation of cobalt, palladium, and uranium, was also studied. It was observed that a small amount of HCl was necessary in this developing solvent for the migration of the metals, a large excess of this acid, increases their R_f values and these are brought so close that the separation of the metals becomes difficult. The colour of the cobalt, palladium, and uranium spots on the developed chromatograms indicated that the metals migrated as their complexes. Similar experiments were done with free metals ions, which gave different R_f values and this confirmed the fact that it was the metal complexes that moved and these complexes were stable under the conditions of the experiment. Precipitation of Co, Pd and U with 1-nitroso-2-hydroxy-3-naphthoic acid is quantitative and the paper chromatographic experiment affords a convenient method of concentrating the metal ions.

References

[1] Anderson, J. R. A., and M. Lederer: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **5**, 396 (1951); cf. Z. analyt. Chem. **136**, 287 (1952). — [2] Arden, T. V., F. H. Burstall and R. P. Linstead: U. S. At. Eng. Com. Doc. CRL-AE-3, 1952. — [3] Bach, R. O., and A. A. Garmendia: An. Asoc. quím. argent. **39**, 11 (1951); cf. Z. analyt. Chem. **137**, 453 (1952/53). — [4] Berg, E. W., and R. T. McIntyre: Analyt. Chemistry **26**, 813 (1954); cf. Z. analyt. Chem. **145**, 287 (1955). — [5] Berg, E. W., and J. E. Strassner: Analyt. Chemistry **27**, 127 (1955); cf. Z. analyt. Chem. **148**, 282 (1955/56). — [6] Berg, E. W., and J. E. Strassner: Analyt. Chemistry **27**, 1131 (1955); cf. Z. analyt. Chem. **150**, 428 (1956). — [7] Betts, R. H., and R. K. Leigh: Canad. J. Res., Sect. B **28**, 514 (1950). — [8] Bolomy, R. A., and L. Wish: J. Amer. chem. Soc. **72**, 4483 (1950). — [9] Brimley, R. C., and F. C. Barrett: Practical Chromatography. Chapman and Hall 1954. — [10] Datta, S. K.: J. Indian chem. Soc. **34**, 238 (1957). — [11] Datta, S. K.: J. Indian chem. Soc. 1957 (in press). — [12] Datta, S. K.: Z. analyt. Chem. **155**, 241 (1957). — [13] Dean, J. A.: Analyt. Chemistry **23**, 1096 (1951); cf. Z. analyt. Chem. **136**, 361 (1952). — [14] Fernando, Q., and J. P. Phillips: Analyt. Chemistry **25**, 819 (1953); cf. Z. analyt. Chem. **141**, 453 (1954). — [15] Fernando, Q., and M. de Silva: Analyst **79**, 711 (1954); cf. Z. analyt. Chem. **148**, 130 (1955/56). — [16] Gordon, H. T., and C. A. Hewel: Analyt. Chemistry **27**, 1471 (1955); cf. Z. analyt. Chem. **151**, 289 (1956). — [17] Huffman, E. H., and L. J. Beanfait: J. Amer. chem. Soc. **71**, 3179 (1949). — [18] Kolier, I., and Ch. Ribaudo: Analyt. Chemistry **26**, 1546 (1954); cf. Z. analyt. Chem. **148**, 42 (1955/56). — [19] Laskowski, D. E., and W. C. McCrone: Analyt. Chemistry **23**, 1579 (1951); cf. Z. analyt. Chem. **136**, 290 (1952). — [20] Lederer, M.: Nature **162**, 776 (1948). — [21] Prodinger, W.: Organic Reagents Used in Quantitative Inorganic Analysis. Elsevier Publishing Co. (1940). — [22] Reeves, W. A., and Th. B. Crumpler: Analyt. Chemistry **23**, 1576 (1951); cf. Z. analyt. Chem. **136**, 290 (1952). — [23] Reid, J. C., and M. Calvin: J. Amer. chem. Soc. **72**, 2948 (1950).

Sachindra Kumar Datta, Chemical Laboratory, Darjeeling Government College, Darjeeling, India

Aus dem chemischen Institut der Montanistischen Hochschule Leoben (Österreich)

Zur Kenntnis der Abtrennung geringer Magnesiummengen von Eisen mit Ammoniumsulfid

Von

H. Gamsjäger und R. Reichert

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 13. Juni 1957)

In einer früher erschienenen Arbeit[3] wurde über eine Methode zur Bestimmung von Magnesium in magnesiumhaltigem Gußeisen, sogenanntem Sphäroguß, berichtet. Die Abtrennung des sehr geringen, meist nur einige Hundertstel Prozente betragenden Magnesiumgehaltes von Eisen mittels Ammoniumsulfidfällung erwies sich in Übereinstimmung mit Graue u. a.[1,2,4–6], als zufriedenstellend, wobei allerdings der Beweis dafür, daß kein Magnesium vom Eisensulfid mitgerissen und damit der Bestimmung entzogen wurde, nur indirekt durch Titration des Magnesiums mit Äthylendiamintetraacetat-(ÄDTA-)Lösung geführt werden konnte. Dabei wäre nun einerseits eine gewisse Kompensationsmöglichkeit für etwa doch mitgerissenes Magnesium durch andere mit ÄDTA titrierbare Metallionen denkbar und andererseits schien das Mitreißen von Magnesium auf Grund von physikalischen Eigenschaften im Bereich der Möglichkeit zu liegen. Anläßlich der Teilnahme an einem Isotopenkurs des *AERE*, Harwell, England, war es nun möglich, auf einem direkten Weg durch die praktisch störungsfreie Messung der Aktivität von radioaktivem Magnesium diese Trennungsmethode zu überprüfen.

Die experimentelle Durchführung wurde so gewählt, daß einerseits eine weitgehende Analogie zur seinerzeit beschriebenen Methode gewahrt blieb und andererseits der sehr kurzen Halbwertszeit des gerade nur zur Verfügung stehenden aktiven Magnesiums Rechnung getragen werden konnte.

Als aktives Magnesium mußte ^{27}Mg gewählt werden, das durch eine (n, γ)-Reaktion aus ^{26}Mg erhalten wird und eine Halbwertszeit von 9,5 min aufweist. ^{27}Mg emittiert β-(1,75 und 1,57 MeV) und γ-(0,84; 1,02 und 0,18 MeV) Strahlung.

Experimentelle Durchführung

In einem Zentrifugenröhrchen wurden 8 ml $FeSO_4$-Lösung (62 g $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$/l + 0,5 g NH_4Cl/l in 0,1 n Schwefelsäure) und etwas feste Ascorbinsäure auf ungefähr 80° C erhitzt, mit 2,1; 1,05 bzw. 0,2 ml $MgSO_4$-Lösung (0,25 g $^{27}MgSO_4 \cdot 10\,H_2O$/l)

versetzt, entsprechend Magnesiumgehalten von 0,1; 0,05 bzw. 0,01% auf Eisen bezogen, mit Wasser auf 10 ml aufgefüllt und mit 2 ml Ammoniumsulfidlösung gefällt. Der Niederschlag wurde abzentrifugiert und 6 ml der überstehenden klaren und farblosen Flüssigkeit wurden für die Aktivitätsmessung in einem Flüssigkeits-Scintillationszähler verwendet. Eine Probe mit 2,1 ml $^{27}MgSO_4$-Lösung (das sind 0,1% Mg) und 10 ml Wasser wurde gleichzeitig als Standard hergestellt und gemessen. Die gemessenen Aktivitäten können aus statistischen Gründen einen Fehler von maximal 5% aufweisen.

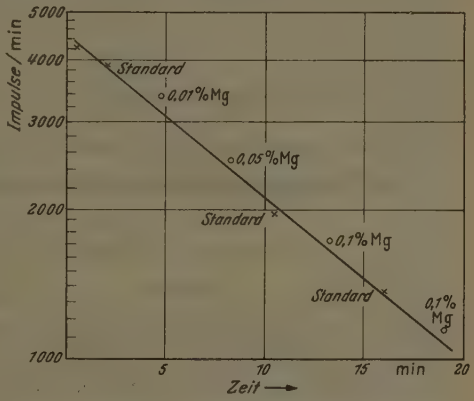


Abb. 1. Prüfung von Eisensulfid auf mitgefälltes Magnesium

Die Versuchsergebnisse sind in Tab. 1 und in Abb. 1 zusammengestellt und zeigen eindeutig, daß bei der Abtrennung großer Mengen Eisen von geringen Mengen Magnesium mit Ammoniumsulfid kein Magnesium vom Eisensulfidniederschlag mitgerissen wird. Die Tatsache, daß die Aktivitäten der Magnesiumlösungen gegenüber der Standardprobe etwas höher liegen, erklärt sich ohne Schwierigkeit dadurch, daß infolge Bildung des Eisensulfidniederschlages eine geringe Erhöhung der Magnesiumkonzentration in der überstehenden Lösung eintritt.

Tabelle 1

Probe	Zeit (min)	mittlerer Zeitpunkt d. Messung (min)	Impulse/min	Imp./min auf die Konz. des Standards bezogen
Standard (0,1%)	0 — 1	0,5	4235	4235
„ . . .	1,5 — 2,5	2,0	3864	3864
0,01% Mg . . .	3,75— 5,75	4,75	339	3390
0,05% Mg . . .	7,25— 9,25	8,25	1261	2522
Standard. . . .	9,45—11,45	10,45	1969	1969
0,1% Mg. . . .	12,25—14,25	13,25	1731	1731
Standard. . . .	15,0 —17,0	16,0	1372	1372
0,1% Mg . . .	18,0 —20,0	19,0	1150	1150

Den Herren der Isotope School in Harwell, vor allem Mr. R. A. Faires und Mr. B. H. Parks sind wir für das großzügige Entgegenkommen, das diese Arbeit ermöglichte, und für die uns zuteil gewordene Unterstützung sehr zu Dank verpflichtet.

Literatur

[1] Graue, G.: Chem. Labor Betrieb **7**, 385 (1955). — [2] Graue, G., R. Marotz u. A. Zöhler: Angew. Chem. **67**, 123 (1955); vgl. diese Z. **148**, 385 (1955/56). — [3] Reichert, R.: diese Z. **150**, 250 (1956). — [4] Richter, F.: diese Z. **121**, 1 (1941). — [5] Schwarz von Bergkampf, E.: diese Z. **83**, 345 (1931). — [6] Shehyn, H.: Analyt. Chemistry **27**, 1341 (1955); vgl. diese Z. **150**, 226 (1956).

Dipl. Ing. R. Reichert, Chem. Institut der Montanistischen Hochschule Leoben (Österreich)

Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Universität Göttingen

Zur photometrischen Bestimmung von Kobalt als Tributylammoniumhexarhodanokobaltat(II)

Von

M. Ziegler, O. Glemser und E. Preisler

(Eingegangen am 19. Juni 1957)

Wir haben kürzlich die photometrische Bestimmung des Kobalts als Tributylammoniumhexarhodanokobaltat(II) beschrieben[1]. Man extrahiert die Verbindung mit Isoamylalkohol oder Isoamylacetat und arbeitet bei der Wellenlänge 620 mμ oder bei 321 mμ, wobei in letzterem Falle eine etwa sechsfach höhere Empfindlichkeit erzielt wird. Über die Reinheitsprüfung von Chemikalien nach diesem Verfahren wurde bereits berichtet[2]. Dabei sind zur Ermittlung einer Verunreinigung der Größenordnung von $1 \cdot 10^{-4}$% Kobalt etwa 5 g Material erforderlich.

Tabelle 1. *Ni-Cr-Legierungen und Ni-Cr-Stähle*

Legierung	Cr %	Ni %	Si %	Fe %	Mn %	Cu %	V %	Mo %	Co %	Co gefunden %	Einwaage mg
77-Ni-20Cr	20,26	77,26	1,42	0,54	0,073	0,15	0,018	—	0,19	0,188	100,0
										0,192	100,0
64-Ni-17Cr	16,88	64,29	1,56	15,01	1,28	0,045	0,029	0,005	0,47	0,471	50,0
										0,466	50,0
										0,464	50,0
9-Ni-18 Cr Stahl	18,68	9,05	0,471	Rest	0,793	0,184	0,049	0,11	0,58	0,586	227,0
										0,590	227,0

Es wurden nunmehr Ni-Cr-Legierungen des *National Bureau of Standards/USA* mit geringen Kobaltgehalten untersucht. Das Material wurde in einem Gemisch von Salpetersäure und Salzsäure gelöst, die Säure dann weitgehend verjagt und anschließend mit Ammoniak abgestumpft. Im übrigen wurde so verfahren, wie früher[1] in der Arbeitsvorschrift V an-

gegeben wurde. Der Zeitbedarf für die Bestimmung nach dem Lösen der Probe beträgt etwa 30 min. Die Tab. 1 gibt eine Übersicht über die erhaltenen Kobaltwerte.

In Eisenkiesen erfolgt die Kobaltbestimmung nach dem Abrösten und dem Aufschluß des Glührückstandes mit Kaliumdisulfat. Die Tab. 2 gibt die nach dieser Arbeitsweise erhaltenen Meßwerte wieder.

Tabelle 2. *Eisenkiese*

Einwaage mg	Fe %	Cu %	Zn %	SiO_2 %	Al_2O_3 %	Pb %	As %	CaO %	Co %	Co gefunden %
400	37,1	2,0	2,05	12,2	1,40	0,07	0,05	0,5	0,071	0,070
400										0,072
200										0,074
500	41,8	0,7	—	1,9	0,4	1,25	0,4	0,1	0,012	0,012
200										0,012
200										$0,012_5$
200										0,012

Gläser werden zur Bestimmung des Kobalts nach sorgfältigem Pulverisieren mit Flußsäure unter Zusatz von Schwefelsäure gelöst. Den Rückstand nach dem Abrauchen schließt man mit wenig Kaliumdisulfat auf. In Tab. 3 findet man die Analysenresultate.

Tabelle 3. *Gläser*

Einwaage g	SiO_2 %	K_2O %	Na_2O %	Fe_2O_3 %	Mn_2O_3 %	B_2O_3 %	As_2O_3 %	Sb_2O_3 %	NiO %	CoO %	CoO gefund. %
0,203	66,4	—	17,2	5,78	—	0,50	—	0,84	0,58	0,13	0,13
0,331											0,13
0,400	68,4	4,26	10,4	1,69	1,89	—	0,63	0,68	0,35	0,071*	0,066
0,498											0,066
0,525											0,070

* Die dritte Dezimale der Gehaltsangabe ist unsicher.

Tabelle 4. *Zinkoxyd*

Zn %	MgO %	CaO %	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	S %	Cl %	Ni %	Co %	Co gefunden %
68,15	5,15	4,85	1,26	0,46	0,30	0,21	0,09	0,02	0,0203
									0,0204

Vorwiegend zinkhaltiges Material, wie z. B. mehr oder weniger reines metallisches Zink, Zinkoxyd u. dgl., wird in Säuren gelöst und daraus mit überschüssiger, starker Natronlauge Kobalt als Hydroxyd neben anderen Hydroxyden gefällt. Diese Maßnahme ist notwendig, da sehr große Zinküberschüsse die Kobaltbestimmung stören. Als Beispiel sei die Analyse von Zinkoxyd (Duisburger Kupferhütte) wiedergegeben (Tab. 4).

Arbeitsweise. Etwa 1 g Zinkoxyd wird in wenig konz. Salzsäure gelöst. Man gießt die Lösung in 30 ml 10%ige Natronlauge und erhitzt zum Sieden. Nach dem Verdünnen filtriert man den Niederschlag ab, wäscht ihn mit heißem Wasser und löst ihn mit heißer verdünnter Salzsäure (1 : 3) vom Filter ab. Die Säure wird bis auf einen kleinen Rest vertrieben, dann wird nach der von uns angegebenen Vorschrift[1] weiter verfahren.

Zusammenfassung

In Stählen, in Legierungen wie Nickel-Chromlegierungen und Zinklegierungen, in Eisenkiesen, Gläsern, Zinkoxyd u. dgl. läßt sich Kobalt mit Vorteil photometrisch als Tributylammoniumhexarhodanokobaltat(II) bestimmen.

Literatur

[1] Ziegler, M., O. Glemser u. E. Preisler: Angew. Chem. **68**, 436 (1956); vgl. diese Z. **155**, 380 (1957). — [2] Ziegler, M., O. Glemser u. E. Preisler: Mikrochim. Acta **1956**, 1526; vgl. diese Z. **155**, 381 (1957).

Prof. Dr. O. Glemser, Göttingen, Hospitalstr. 8—10

Aus dem Scientific Research Institute, Ltd., Hongo, Tokyo (Japan)

Magnetochemische und kristallographische Analyse der ferromagnetischen Oxyde mittels Elektronenbeugung

Von

Sh. Yamaguchi und **T. Hori**

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 4. Juli 1957)

Ein Magnetfeld übt einen Einfluß auf die Laufbahn der Elektronenstrahlen aus (es ist der sogenannte Lorentz-Effekt). Dieser Effekt ist auch auf einem aus ferromagnetischer Substanz aufgenommenen Beugungsbild zu bemerken. Das Elektronenbeugungsverfahren ermöglicht nicht nur kristallographische Identifizierung der Versuchsprobe, sondern es enthüllt auch ihren ferromagnetischen Zustand.

Nickelcarbonat, das sich bei Eintropfen von Carbonationen in eine wäßrige Lösung von Nickelsulfat niederschlug, wurde durch Erhitzen auf ungefähr 600° C in Nickeloxyd übergeführt. Das anschließend pulverisierte Oxyd diente als Versuchsprobe. Das in Abb. 1 wiedergegebene Beugungsbild wurde hergestellt, indem man das NiO und einen Goldfilm nacheinander auf dieselbe Trockenplatte unter denselben Bedingungen der Wellenlänge und der Kameralänge, d. i., mittels Doppelbelichtung aufnahm. Man sieht in Abb. 1, daß die charakteristischen Ringe für das Nickeloxyd [Gitterkonstante des NiO (NaCl-Typ): 4,16 AE] und für das Gold (Gitterkonstante : 4,07 AE) nicht konzentrisch erscheinen. Die Elektronenstrahlen, die das ferromagnetische Oxyd durchdrungen haben,

sind in Abb. 1 nach dem Lorentz-Effekt gegenüber den Strahlen aus dem unmagnetischen Gold versetzt. Fe_3O_4 oder Gamma-Fe_2O_3 verhalten sich ganz analog dem Nickeloxyd. Eine Vorschrift zur Herstellung des ferromagnetischen Eisenoxydes ist bereits früher angegeben worden[2].

Prüft man Aluminiumoxyd und Gold wie oben beschrieben, so erhält man das in Abb. 2 wiedergegebene Beugungsbild. Das verwendete Alu-

Abb. 1. Beugungsbild von NiO + Au

Abb. 2. Beugungsbild von Al_2O_3 + Au

miniumoxyd entspricht dem Böhmit, der sich nach einer hydrothermalen Behandlung mit Autoklavierung bildet[1,2]. Man erkennt in Abb. 2, daß die charakteristischen Ringe für das Oxyd und für das Gold konzentrisch erscheinen, wie es für nicht ferromagnetische Substanzen zu erwarten ist.

Das vorliegende Verfahren der Elektronenbeugung ist im Gang der qualitativen Analyse zur Untersuchung der dritten Gruppe zu verwenden, die die ferromagnetischen Niederschläge enthält.

Zusammenfassung

Es gelingt, NiO und Fe_3O_4 von Al_2O_3 mittels Elektronenbeugungsverfahrens sowohl kristallographisch als auch magnetochemisch zu unterscheiden.

Literatur

[1] Katsural, T.: Bull. chem. Soc. Japan **18**, 277 (1934). — [2] Yamaguchi, SH.: diese Z. **155**, 21 (1957).

Sh. Yamaguchi, Scientific Research Institute, Ltd., 31 Kamifuji (Hongo), Tokyo (Japan). — T. Hori, Shimadzu Ltd. Kyoto (Japan).

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Neue Verbesserungen der qualitativen Schnellanalyse. A. SCHLEICHER[1] setzt seine Ausführungen[2] über die Analysenmethode von G. CHARLOT u. Mitarb. fort. Er bespricht die neuen Aufgaben und Ziele der qualitativen Analyse, vergleicht die jetzt bekannten Methoden des qualitativen Nachweises (Fällung nach mechanischer Trennung, Charlotsche Methode der spezifischen Reaktionen und Spektralanalyse) nach der von ihnen geleisteten Arbeit sowie der Leistung selbst und weist schließlich auf die Bedeutung der Spurensuche hin. A. KURTENACKER

Gasanalyse. Im Rahmen ihrer Untersuchungsreihe „*Neue Wege in der Gasanalyse*[3]" berichten E. SCHULEK, E. PUNGOR und J. TROMPLER[4] über Ergebnisse von Dampfdruckmessungen an *Methylalkohol-Wasser-* und *Äthylalkohol-Wassergemischen*. Bei mittleren Alkoholkonzentrationen weicht der Dampfdruck stark vom Raoultschen Gesetz ab. Viscositäts-, Refraktions- und Kontraktionsmessungen zeigen etwa bei der Zusammensetzung 0,2 Mol Alkohol + 0,8 Mol H_2O einen ausgezeichneten Punkt. Unter 0,2 Mol Alkohol bestimmt hauptsächlich das Wasser, darüber der Alkohol die Eigenschaften des Systems. Die Abweichungen vom idealen Zustand werden durch Ordnung der Alkoholmoleküle unter dem Einfluß der polaren Wassermoleküle erklärt. G. DENK

Röntgenfluorescenzanalyse von Pulvern mittels Matrixverdünnung. E. L. GUNN[5] berichtet über die Anwendung des Matrixverdünnungsverfahrens bei der Röntgenfluorescenzanalyse pulverförmiger Substanzgemische. Bei solchen Analysen treten häufig Abweichungen von der Linearität der Anzeige auf, deren Ursache vor allem die Überschreitung des Auflösungsvermögens des Goniometerzählrohres (zu hohe Impulsfolge) und die gegenseitige Beeinflussung der Komponenten sind. Der erstgenannte Effekt läßt sich mittels geeigneter Anregungsbedingungen weitgehend eliminieren oder innerhalb gewisser Bereiche mit Hilfe der Formel $N = N_o/1 - N_o \cdot T$) rechnerisch korrigieren (N_o = gemessene Impulszahl, T — Auflösungszeit der Zähleinrichtung). Die gegenseitige Beeinflussung der Komponenten läßt sich aus der Lage der Absorptionskanten und aus der Größe der Absorptionskoeffizienten aller in der Substanz vorhandenen Atomarten bei den Wellenlängen der zur Messung benutzten Fluorescenzstrahlungen abschätzen. Sie läßt sich durch Verdünnung des Analysenmaterials mit einer geeigneten Matrixsubstanz stark vermindern, vor allem dann, wenn die Ordnungszahlen der in der Analysensubstanz enthaltenen Elemente nicht extrem verschieden sind, sondern wie z. B. bei den vom Verf. behandelten Beispielen zwischen 20 und 42 liegen. Als Matrix sind solche Substanzen geeignet, die aus leichten Atomen aufgebaut sind (geringe Absorption!), keine störenden Verunreinigungen enthalten, sich leicht und reproduzierbar mit dem

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1747—1750.

[2] SCHLEICHER, A.: Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 663; vgl. diese Z. **153**, 119 (1956).

[3] Vgl. diese Z. **154**, 39 (1957).

[4] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 85—95. Univ. Budapest (Ungarn).

[5] Analyt. Chemistry **29**, 184—189 (1957). Humble Oil & Refining Co., Baytown, Tex.

Probenmaterial vermischen und in eine für die Analyse geeignete Form bringen lassen. Diesen Bedingungen genügt bei der *Bestimmung von Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As und Mo*, die als Oxyde zur Analyse gebracht werden, eine Mischung von Maisstärke und Lithiumcarbonat im Verhältnis 1 : 1. Diese Matrix hat der Verf. den Analysenproben in 19fachem Überschuß zugesetzt und aus der Mischung Tabletten von 1 Zoll Durchmesser und $^3/_8$—$^1/_4$ Zoll Dicke gepreßt (80000 pounds/sq. inch), an welchen die in einem Norelco-Röntgenspektrometer mit Lithiumfluoridzerlegung unter Helium als Schutzgas mit einer Wolframröhre angeregten Röntgenfluorescenzspektren gemessen werden. Unter den im Original angegebenen Anregungs- und Meßbedingungen verlaufen die Eichkurven über den gesamten Konzentrationsbereich linear, sofern nicht das Auflösungsvermögen der Zähleinrichtung überschritten wird. Die Meßwerte stimmen mit den naßchemisch ermittelten Angaben sehr gut überein; sie sind gut reproduzierbar. Für Mehrfachbestimmungen werden relative Standardabweichungen von etwa 3% angegeben. — Die Eichkurven sind nicht mehr linear, sobald das Probenmaterial Elemente mit sehr hoher oder sehr niedriger Ordnungszahl, z. B. Blei oder Natrium, enthält. In solchen Fällen sind die Messungen auf Eichsubstanzen von annähernd gleicher Zusammensetzung zu beziehen. H. Specker

Über Phosphorimetrie, eine Analysenmethode, bei der auf Grund des Phosphorescenzspektrums Aussagen über die qualitative und quantitative Zusammensetzung der Probe gemacht werden, berichten R. J. Keirs, R. D. Britt jr. und W. E. Wentworth[1]. Als Strahlungsquelle zur Anregung der Phosphorescenz dient eine Quecksilberlampe. Das eigentliche Phosphoreskop besteht aus zwei Zahnrädern, die auf einer, durch einen Motor angetriebenen, gemeinsamen Welle so angebracht sind, daß die Lücke des einen Rads auf den Zahn des anderen Rads fällt. Dadurch kann die Strahlung der anregenden Lichtquelle nicht auf den dahinter befindlichen Spektrographen oder das Photometer gelangen. Die Substanz wird in einem Dewar-Gefäß aus Quarz, welches mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden kann, zwischen die beiden Räder gebracht. Bei der Rotation wird sie dann intermittierend von der Lichtquelle beleuchtet. Das von ihr ausgehende Phosphorescenzlicht wird nach der spektralen Zerlegung auf einer photographischen Platte aufgenommen oder mit dem Photometer ausgewertet. — Näher beschrieben wird die Analyse der drei Gemische *Benzaldehyd-Benzophenon-4-Nitrobiphenyl, Acetophenon-Benzophenon* und *Diphenylamin-Triphenylamin.* G. Denk

Über die Trennung von isomeren Metallkomplexen mit den *cis- und trans-Formen* der Verbindungen $[Co\,en_2Cl_2]Cl$, $[Co\,en_2(SCN)_2]Cl$ und $[Co\,en_2(NO_2)_2]Cl$ (en-Äthylendiamin) *mit Hilfe von Ionenaustauschern* stellten M. Mori, M. Shibata und M. Nanasawa[2] Versuche an. Als Austauschermaterial diente der Kationenaustauscher Amberlite IR 120 in der Na-Form in einer Säule von 1,5 cm ∅ und 30 cm Höhe, auf die man 5 ml der 0,01 m Probelösung aufbrachte, die man dann mit 0,5 m NaCl-Lösung mit der Geschwindigkeit von 1 ml in 3,5 min eluierte. In 10 ml-Anteilen der Eluate wurden die cis- und trans-Formen durch Messung der Extinktion bei den Wellenlängen der Absorptionsmaxima bestimmt. (Die Absorptionsmaxima von cis- und trans-$[Co\,en_2Cl_2]^+$ liegen bei 535 mμ bzw. 615 mμ, die von cis- und trans-$[Co\,en_2(SCN)_2]^+$ bei 490 mμ bzw. 505 mμ.) Die Versuche zeigen, daß die trans-Formen stets rascher eluiert werden als die cis-Formen. Ähnliches haben schon E. L. King und R. R. Walter[3] an den cis- und trans-Formen von

[1] Analyt. Chemistry **29**, 202—209 (1957). Florida State Univ., Tallahassee (USA).
[2] Bull. chem. Soc. Japan **29**, 947—950 (1956). Univ. Kanazawa (Japan).
[3] J. Amer. chem. Soc. **74**, 4471 (1952).

$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]^+$ festgestellt. Die Affinität zum Austauscher nimmt bei den trans-Formen in der Reihenfolge $[Co\,en_2Cl_2]^+ > [Co\,en_2(NO_2)_2]^+ > [Co\,en_2(SCN)_2]^+$, bei den cis-Formen in der Reihenfolge $[Co\,en_2(NO_2)_2]^+ > [Co\,en_2(SCN)_2]^+ > [Co\,en_2Cl_2]^+$ ab. — Das Verfahren kann zur Reinheitsprüfung isomerer Komplexsalze dienen.
A. KURTENACKER

Ein neues Trennungsverfahren mit Hilfe von Ionenaustausch und Chelatbildung beschreibt L. WÜNSCH[1] in einer vorläufigen Mitteilung. Das Verfahren besteht darin, daß Kationen aus der Austauschersäule, in der sie adsorbiert sind, durch gemessene Mengen von ÄDTA-Lösung oder Chenta-Lösung bei bestimmtem p_H-Wert eluiert werden. Der Überschuß der Komplexbildner wird im Eluat zurücktitriert. — *Anwendungsbeispiel. Ca-Mg-Trennung.* Man gibt die zu untersuchende Lösung auf eine Permutit RS-Säule auf, die beide Metallionen zurückhält. Zur Eluierung von Calcium bringt man auf die Säule den dreifachen Überschuß (auf Ca berechnet) an ÄDTA-Maßlösung, deren p_H-Wert potentiometrisch auf 6,1 eingestellt worden ist. Nach dem Durchwaschen mit Wasser titriert man den ÄDTA-Überschuß mit eingestellter Mg-Salzlösung in bekannter Weise zurück und berechnet aus dem Verbrauch den Ca-Gehalt. Das Magnesium wird dann aus der Säule mit einer gemessenen überschüssigen Menge ÄDTA-Lösung vom p_H-Wert 9 oder höher eluiert, worauf der ÄDTA-Überschuß im Eluat wie angegeben zurücktitriert wird. Bei dieser Analyse stören auch große Überschüsse an Alkalisalzen nicht.

Verf. bringt noch eine Reihe anderer Anwendungsbeispiele, über die aber in späteren Mitteilungen ausführlich berichtet werden soll. A. KURTENACKER

Untersuchungen der Stabilität von Natriumtetraphenyloboratlösungen hat S. S. COOPER[2] durch Messung der zeitlichen Änderung der UV-Absorption bei 280—290 mμ ausgeführt und festgestellt, daß die Lösung mindestens einige Wochen beständig bleibt, wenn man sie durch NaOH-Zusatz auf etwa p_H 8 oder 9 gebracht hat. Die Lösung läßt sich in farblosen Flaschen im diffusen Licht bei Laboratoriumstemperatur (26° C) aufbewahren. Das Fällungsvermögen für Kaliumion ändert sich nicht. — Man kann *Kalium* durch Messung der Abnahme der UV-Absorption der Tetraphenyloboratlösung nach Abfiltrieren des Kaliumtetraphenyloboratniederschlages bestimmen. A. KURTENACKER

Thermogravimetrische Analyse komplexer Mischungen aus Hydraten. Nach E. J. GRIFFITH[3] kann ein Gemisch von bis zu 6 Phasen mit Hilfe der *Thermowaage* von CHEVENARD analysiert werden. Bei einer bestimmten Temperatur gibt die Phase mit dem höchsten Wasserdampfdruck ihr Wasser ab. Erst nach vollständiger Entwässerung dieser Phase beginnt die Phase mit den nächstniederen Wasserdampfdruck mit der Wasserabgabe. Die Genauigkeit der Wasserbestimmung in den einzelnen Phasen beträgt ± 1%. Der Verf. gibt als Beispiel die Untersuchung eines *Phosphatgemisches aus Ortho-, Pyro- und Tripolyphosphat* an, das nach Bewässerung auf diesem Wege analysiert werden konnte. Einige weitere Beispiele werden besprochen. K. BRODERSEN

Tetraäthylthiuramdisulfid als analytisches Reagens. J. MICHAL und J. ZÝKA[4] berichten in Fortführung ihrer früheren Untersuchungen[5] über die *photometrische Bestimmung von Quecksilber und Silber.* Als Reagens dient eine Lösung des Kupferkomplexes von Tetraäthylthiuramdisulfid (Merkupral), die durch Hg^{II} oder Ag^{I}

[1] Chem. Listy **51**, 376—378 (1957) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. f. anorg. Chem., Ústí nad Labem (Außig a. d. Elbe) (ČSR).

[2] Analyt. Chemistry **29**, 446—448 (1957). Univ. St. Louis, Mo. (USA).

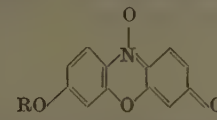
[3] Analyt. Chemistry **29**, 198—202 (1957). Monsanto Chem. Co., Dayton, Ohio.

[4] Chem. Listy **51**, 56—62 (1957) [Tschechisch]. Inst. f. Erzforsch. u. Univ. Prag.

[5] Vgl. diese Z. **145**, 41, 42 (1955); **147**, 133 (1955).

entfärbt wird. Das Ausmaß der Entfärbung bildet die Bestimmungsgrundlage. Das Beersche Gesetz ist im Konzentrationsbereich 0—50 μg Hg/25 ml, bzw. 0—160 μg Ag/25 ml erfüllt. Die Bestimmungen werden selbst durch große (bis zu 1000fache) Überschüsse an Fe^{III}, Al, As^{V}, Sn^{IV}, Ca, Mg, Zn, Ti^{IV}, W^{VI}, Pb, Mn^{II}, Co^{II}, Mo^{VI}, Cd, Tl^{I}, Ni^{II}, Ba, Cr^{III}, V^{V}, Cu^{II}, Th^{IV} nicht gestört. Dagegen stören große Mengen Sb^{III} und Bi^{III}. Von Säuren sind bei der Hg-Bestimmung bis zu 5 ml konz. Schwefel- oder Salzsäure auf 50 ml Lösung zulässig, bei der Ag-Bestimmung darf HCl nicht zugegen sein. HNO_3 stört auch in kleinen Mengen. — *Ausführung.* Man versetzt die zu prüfende Lösung im Scheidetrichter mit 2 ml Reagenslösung (s. unten), und 15 ml Benzol, schüttelt 3 min kräftig, füllt die abgetrennte Benzolphase im Meßkolben mit 96%igem Äthanol auf 25 ml auf und mißt die Extinktion bei 445 mμ. Das Reagens wird hergestellt durch Mischen gleicher Teile gesättigter Lösungen von Tetraäthylthiuramdisulfid und Kupfersulfat in 50%igem Äthanol. Die nach 48stündigem Stehen ausgeschiedenen dunklen Kristalle werden abgesaugt, zuerst mit Wasser, dann mit wenig Äthanol gewaschen und getrocknet. Zur photometrischen Bestimmung löst man 10 mg des Kupferkomplexes in 250 ml Benzol. Die gelbbraune Lösung behält ihre Farbintensität mindestens 14 Tage unverändert bei. A. Kurtenacker

Über die Anwendung von Resazurin und einigen seiner Derivate als analytischen Reagentien hat E. Růžička[1] Versuche angestellt. Die roten oder rotbraunen sauren Lösungen von *Resazurin [7-Hydroxyphenoxazon(-2)-10-oxyd)]* (I) (R = H), *Äthoxyresazurin*(II) (R = C_2H_5), *Acetoxyresazurin*(III) (R = CH_3CO) und *Tetrabromresazurin* [1,3,6,8-Tetrabrom-7-hydroxyphenoxazon(-2)-10-oxyd] werden in



salzsaurer Lösung durch *Zinn(II)*, in konz. Salzsäure oder 4 n Schwefelsäure durch *Titan(III)*, *Chrom(II)*, *Sulfid-* und *Thiosulfat-Ion*, in konz. Schwefelsäure durch größere Konzentrationen von *Jodid-* und *Rhodanid-Ionen* zu grünblauen ggf. farblosen Lösungen der Leukobasen reduziert, die an der Luft allmählich zu den Farbstoffen rückoxydiert werden. *Eisen(II)* reduziert die Farbstoffe in konz. salzsaurer Lösung nur in Lösungen mit mehr als 0,002 g Fe^{2+}/ml. Auch für die anderen genannten Ionen mit Ausnahme von Sn^{2+} sind die Reaktionen verhältnismäßig wenig empfindlich. — Der *Nachweis von Zinn(II)* erfolgt am empfindlichsten mit dem Reagens III. In der Proberöhre versetzt man 1 ml Probe mit 2 Tr. konz. Salzsäure und fügt tropfenweise unter Schütteln die 0,03%ige äthanolische Reagenslösung zu. Es tritt Blaufärbung (Empfindlichkeit $p_D = 4{,}7$), bei der Tüpfelreaktion auf Papier Blaugrünfärbung ein ($p_D = 6{,}7$). Die störenden Ionen Ti^{3+}, Cr^{2+} und Fe^{2+} können durch Fällung mit 30%iger Natronlauge vom Zinn getrennt werden. Der Nachweis von Zinn im Filtrat erfolgt allerdings mit stark verminderter Empfindlichkeit. Sie ist z. B. 6—8mal kleiner, wenn die Ionen im Verhältnis $Sn^{2+}:Ti^{3+}:Cr^{2+}:Fe^{2+} = 2:1:1:1$ vorliegen. A. Kurtenacker

Über weitere Anwendungen von Jodmonochlorid in der Maßanalyse[2] berichten J. Číhalík und J. Růžička[3] sowie J. Číhalík und K. Terebová[4]. — *Thiosemi-*

[1] Chem. Listy **51**, 173—175 (1957) [Tschechisch]. Pädag. Hochsch. Olmütz (ČSR).

[2] Frühere Mitteilungen von J. Číhalík u. Mitarb.; vgl. diese Z. **156**, 359 (1957), wo weitere Literatur angegeben ist.

[3] Chem. Listy **51**, 264—271 (1957) [Tschechisch]. Univ. Prag.

[4] Chem. Listy **51**, 272—277 (1957).

carbazid[1] reagiert mit JCl in neutraler oder schwach saurer Lösung nach der Gleichung: $CSH \cdot NH \cdot NH \cdot NH_2 + 10\,J^+ + 4\,H_2O = N_2 + HCN + H_2SO_4 + 5\,J_2 + 10\,H^+$. — Man löst 1—10 mg Probe in wenig Äthanol, stellt wenn nötig mit $NaHCO_3$ oder HCl neutral oder schwach sauer, verdünnt mit Wasser auf etwa 100 ml und läßt 0,1 n JCl-Lösung zunächst in kleinen Anteilen zufließen, ohne die Potentialeinstellung abzuwarten. Wenn die Lösung dauernd gelb geworden ist, titriert man langsamer und liest jedesmal nach etwa 30 sec ab. 1 ml m JCl-Lösung entspricht 0,911 mg CH_5N_3S. — *Bismuton [Kaliumsalz von 5-Mercapto-3-phenyl-2-thio-1,3,4-thiadiazolon-(2)]*[1] wird durch Jodmonochlorid in neutralem oder schwach alkalischem Medium glatt unter Bildung des Disulfides nach dem Schema $2\,RS^- + J^+ \rightarrow RSSR + J^-$ oxydiert. Der Potentialsprung ist scharf. Die Ergebnisse sind auf ± 0,2% reproduzierbar. Der erste JCl-Überschuß macht Jod frei, so daß die Titration auch visuell mit Stärke als Indicator durchgeführt werden kann. Die Abweichung der visuellen gegenüber der potentiometrischen Titration beträgt ± 0,02%. Zur potentiometrischen Bestimmung löst man 25—100 mg Probe in ungefähr 100 ml luftfreiem Wasser und titriert die Lösung, deren p_H-Wert nicht niedriger als 4—5 sein soll, sofort mit 0,05 n oder 0,1 m JCl-Lösung. Die Potentialablesungen erfolgen nach Wartezeiten von 15—30 sec. 1 ml 0,1 m JCl-Lösung entspricht 52,886 mg $C_8H_5N_2S_3K$. — Auf Grund der Fällung mit Bismuton können Metalle, z. B. *Kupfer* oder *Silber* indirekt bestimmt werden[2]. Man versetzt die 3 bis 25 mg Metall enthaltende Lösung, deren p_H-Wert nicht niedriger als 3 sein soll, mit einem Überschuß von 3—4 ml 0,05 m Bismutonlösung und titriert nach dem Verdünnen auf etwa 100 ml sofort mit 0,05 m JCl-Lösung zurück. Der abgeschiedene Metallkomplexniederschlag reagiert nicht mit JCl, er muß daher nicht abfiltriert werden. 1 ml 0,05 m Bismutonlösung entspricht 3,99 mg $CuSO_4$ bzw. 8,494 mg $AgNO_3$. — *1,2-Dimercaptopropanol (Dicaprol, BAL)*[1] reagiert mit JCl nach der Gleichung: $2\,C_3H_8OS_2 + 2\,J^+ \rightarrow C_6H_{12}O_2S_4 + 2\,J^- + 4\,H^+$. Man löst 0,2—0,3 g Probe in Wasser, aus dem der gelöste Sauerstoff mit Stickstoff ausgetrieben worden ist, und füllt im 50 ml-Meßkolben zur Marke auf. 2—5 ml dieser Lösung werden auf etwa 100 ml verdünnt, mit festem Natriumacetat bis zur Sättigung versetzt und sofort mit 0,1 oder 0,05 m JCl-Lösung titriert. Die Potentiale stellen sich augenblicklich ein. 1 ml 0,1 n JCl-Lösung entspricht 12,42 mg $C_3H_8OS_2$. — Im *Mercaptobenzthiazol*[3] wird die HS-Gruppe durch JCl in schwach saurer Lösung zur Disulfidgruppe -S-S- oxydiert. 2 Mole Mercaptobenzthiazol verbrauchen also 1 Mol JCl, wobei J^+ zu J^- reduziert wird. Bei weiterem JCl-Zusatz ergibt sich ein zweiter scharfer Potentialsprung, der der Oxydation von J^- zu freiem Jod entspricht. Der mittlere Bestimmungsfehler beträgt ± 0,30%. Man kann auch visuell titrieren. Dazu verdünnt man die zu untersuchende Probe auf 50—100 ml, gibt 1—2 ml 2%ige Stärkelösung zu und läßt die Maßlösung rasch bis zur bleibenden Blaufärbung zufließen. 1 ml 0,1 m JCl-Lösung entspricht 33,448 mg Mercaptobenzthiazol. — *8-Hydroxychinolin (Oxin)* und *Anthranilsäure*[3] werden durch JCl in die Dijodderivate übergeführt. Man arbeitet in verdünnten ($2 - 5 \cdot 10^{-4}$ molaren), schwach sauren Lösungen. Die während der Titration freiwerdende Säure kann bei Oxin durch kleine Mengen Ammoniak abgestumpft werden, bei Anthranilsäure geht man zweckmäßig von den schwach alkalisch reagierenden Lösungen des K- oder Na-Salzes aus. Bei Anthranilsäure erfolgt die Potentialeinstellung langsam (1—3 min). Die Inflexionspunkte auf der Potentialkurve liegen bei + 0,45 V (Oxin) bzw. + 0,63 V (Anthranilsäure), gemessen gegen die gesätt. Kalomelelektrode.

[1] Siehe Fußnote [3], S. 365.

[2] J. Čihalík und J. Voráček: Chem. Listy **50**, 1780 (1956); **51**, 278 (1957); vgl. diese Z. **157**, 277 (1957).

[3] Siehe Fußnote [4], S. 365.

1 ml 0,1 m JCl-Lösung entspricht 7,258 mg Oxin oder 6,858 mg Anthranilsäure. — Da Mercaptobenzthiazol, Oxin und Anthranilsäure viele Metalle quantitativ aus ihren Lösungen fällen, kann man diese Metalle durch Zugabe eines Reagensüberschusses und Rücktitration des unverbrauchten Reagensrestes in einem aliquoten Teil des Filtrates bestimmen. In gewissen Fällen ist es zweckmäßiger, den Niederschlag nach dem Filtrieren reinzuwaschen, in verdünnter Säure zu lösen und in dieser Lösung den organischen Rest zu titrieren. Dieses Verfahren bewährt sich z. B. bei der *Mg-Bestimmung als Oxinat*. Die Titration mit JCl-Lösung ist hier verläßlicher und rascher auszuführen als die übliche bromatometrische Bestimmung.

A. KURTENACKER

Amperometrische Titrationen mit Mercaptobenzthiazollösung. J. ČÍHALÍK und E. KUDRNOVSKÁ-PAVLÍKOVÁ[1] berichten im Anschluß an eine frühere Veröffentlichung[2] über die *amperometrische Bestimmung von Silber, Wismut, ein- und zweiwertigem Quecksilber mit Mercaptobenzthiazollösung* sowie umgekehrt über die Bestimmung von *Mercaptobenzthiazol mit Silbernitratlösung*[3] unter Verwendung der Quecksilbertropfelektrode als Indicatorelektrode und der gesätt. Kalomelelektrode als Vergleichselektrode. Die Fällungsreaktionen verlaufen in allen Fällen quantitativ und augenblicklich, ohne daß ein Reagensüberschuß angewandt werden muß. Die Bestimmung von Ag^+, Hg^+ und Hg^{2+} kann bei kurzgeschlossener Apparatur erfolgen, bei der Bi^{3+}-Bestimmung wird ein Potential von etwa —0,35 V angelegt. Als Trägerelektrolyt dient stets 0,5 m KNO_3-Lösung. Der Luftsauerstoff stört nicht. Die Titrationskurven haben durchwegs die ⌊-Form mit genügend scharfem Knick im Äquivalenzpunkt und praktisch horizontalem Verlauf nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes. Die Ag-Bestimmung wird im p_H-Bereich 3—7 durchgeführt; im Volumen von 20—30 ml können 2—10 mg Ag, im Volumen von 5—10 ml noch 200 μg Ag bestimmt werden, im letzten Falle unter Verwendung von 0,005 m oder 0,001 m Maßflüssigkeit. — Für die Bestimmung von Quecksilber(II) bringt man die Lösung mit Acetatpuffer auf p_H 4,5—5, bei Quecksilber(I) auf p_H 5,6 und kann 2—10 mg Hg^{2+} in 30 ml Lösung bzw. 5—10 mg Hg^+ in 15—20 ml Lösung bestimmen. Die Wismutlösung soll p_H 4—5 besitzen; 1,5—10 mg Bi^{3+} sind in 30 ml Lösung bestimmbar. Die mittlere Analysenfehler liegen in allen Fällen bei $\pm$ 0,4 bis $\pm$ 0,5%. — *Zur Bestimmung von Mercaptobenzthiazol* (5—60 mg) in reinen Präparaten oder im technischen Produkt *Kaptax* löst man die Probe in Alkohol, gibt 0,5 m KNO_3-Lösung zu und titriert „kurz geschlossen" mit $AgNO_3$-Lösung. Man kann auch in schwach ammoniakalischer wäßriger Lösung bei Anlegen einer Spannung von etwa 0,4 V titrieren. Die Analysenfehler betragen im Mittel etwa $\pm$ 0,5%.

A. KURTENACKER

Die acidimetrische Titration in wasserfreier Essigsäure wird von I. M. KOLTHOFF und S. BRUCKENSTEIN[4] eingehend theoretisch behandelt und durch Experimente auf Gültigkeit der Ableitungen geprüft. An Messungen mit der Kette Chloranilelektrode-Kalomelelektrode (beide in Eisessig) wird gezeigt, daß der scheinbare p_H-Wert von Eisessig zu $p_H = (0{,}9095 — E)/0{.}0591$ resultiert (Normalpotential der Chloranilelektrode $E_o = 0{,}9095$), was einem p_K-Wert 14,45 für Eisessig entspricht, wie auch die Berechnung zeigt. Auch an Neutralisationskurven bei Titration von Harnstoff an der Chloranilelektrode mit 0,96 m, mit Chloranil und Tetrachlorhydrochinon

[1] Chem. Listy **51**, 76—81 (1957) [Tschechisch]. Univ. Prag.

[2] ČÍHALÍK, J., und E. KUDRNOVSKÁ-PAVLÍKOVÁ: Chem. Listy **49**, 1640 (1955); vgl. diese Z. **152**, 283 (1956).

[3] Vgl. dazu auch A. LIBERTI und E. CERVONE: Atti Acad. naz. Lincei, Ser. 8, **8**, 613 (1950); vgl. diese Z. **136**, 125 (1952).

[4] J. Amer. chem. Soc. **79**, 1—7 (1957). Univ. Minneapolis, Minnesota (USA).

gesättigter Überchlorsäure gegen eine in der Bürette eingeschmolzene Platinelektrode wird Übereinstimmung von Theorie und Experiment festgestellt. Ebenso wird experimentell belegt, daß der p_H-Wert einer reinen Perchloratlösung von der Salzkonzentration unabhängig ist, schließlich auch noch, daß bei Titration von Natriumacetat mit Überchlorsäure erhaltene Titrationskurven sich einwandfrei vorausberechnen lassen. Die Versuche sind durch spektralphotometrische Messungen mit p-Naphtholbenzein als Indicator ergänzt. Sämtliche Messungen sind auf früheren Arbeiten[1] aufgebaut. K. Cruse

Palladium-Wasserstoffelektroden als p_H-Indicatoren. J. P. Schwing und L. B. Rogers[2] untersuchen verschieden hergestellte Palladium-Wasserstoffelektroden auf ihre Brauchbarkeit als p_H-Indicatoren und prüfen den Einfluß von Vorbehandlung der Elektroden, Rühren der Lösung sowie Gegenwart von Sauerstoff auf die Potentiale. 1. *Mit Palladiumschwarz überzogene Platindrahtelektroden* geben, vor jeder Titration in 1 m Ameisensäure getaucht, gute und reproduzierbare Ergebnisse, wenn empirisch geeicht und die Lösung während der Messung nicht gerührt wird (durch Rühren wird an der Elektrodenoberfläche sorbierter Wasserstoff von dieser entfernt, bzw. von in Lösung befindlichem Sauerstoff oxydiert, dessen Einfluß besonders in alkalischer Lösung störend ist). — 2. Auf gleiche Weise hergestellte *Palladiumschwarz-Golddrahtelektroden* verhalten sich offenbar ähnlich. — 3. Mit Elektroden aus 1 mm starkem *Pd-Blech (als Wasserstoffreservoir), bedeckt mit Palladiumschwarz*, kann man nach 30 min kathodischer Vorbehandlung (in 0,1 m H_2SO_4 mit 30 Milliamp.) 3 Std ohne erneute Vorbehandlung messen. Vor dieser muß auf etwa 1000° C erhitzt werden (Wiederherstellung eines kompakteren Zustandes). Die mit solchen Elektroden erhaltenen Potentiale sind gegen Rühren weniger empfindlich; wesentlich ist die Sättigung des Pd-Bleches mit H_2. — 4. Nach Versuchen von C. Drucker[3] wird ein 3-Elektrodensystem in der in Abb. 1 wiedergegebenen Weise verwendet. Als p_H-Indicator dient eine 0,13 mm starke, auf *beiden Seiten mit Palladiumschwarz überzogene Pd-Membran*, die ein mit Schwefelsäurelösung gefülltes Glasrohr abschließt und zusammen mit der Bezugselektrode (BE) in die Probelösung taucht. Im Gegensatz zu Drucker wird auch während der Messung mittels einer in die Schwefelsäure tauchenden Pt-Elektrode und eines Widerstandes von 0,03 Ohm an der Innenseite der Pd-Membran mit etwa 20 Milliamp. Wasserstoff entwickelt. Die mit dieser Anordnung erhaltenen Potentiale sind ausgezeichnet. Langsames Rühren ist ohne Einfluß auf die Werte. — Zum Vergleich werden jeweils 25 ml Natronlauge (teils in wäßriger, teils in 75%iger äthanolischer Lösung) mit 0,1 m Salzsäure titriert. Für die Endpunktsanzeige

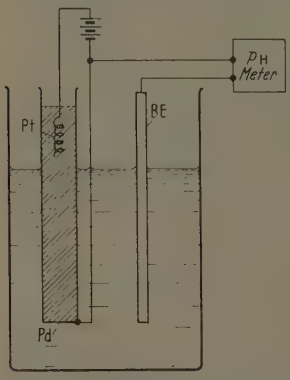


Abb. 1. Schaltschema der Palladium-Membranelektrode nach Schwing u. Mitarb.

[1] Kolthoff, I. M., und S. Bruckenstein: J. Amer. chem. Soc. **78**, 1 (1956). — Bruckenstein, S., und I. M. Kolthoff: J. Amer. chem. Soc. **78**, 10, 2974 (1956); vgl. diese Z. **154**, 137 (1957).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 379—388 (1956). Mass. Inst. of Techn., Cambridge 39, Mass. (USA).

[3] Z. Elektrochem. **33**, 504 (1927).

werden Farbindicatoren (Phenolphthalein, Methylorange), Glaselektroden sowie die unter 1. und 4. angeführten Palladiumelektroden verwendet und befriedigende Übereinstimmung gefunden. NELLY KONOPIK

Eine kontinuierlich arbeitende Ätherextraktionsapparatur haben K. J. JENSEN und R. W. BANE[1] konstruiert. Die Apparatur (Abb. 2) ist einfach zu handhaben und eignet sich besonders für *Extraktionen stark radioaktiver Uransalzlösungen.* — *Arbeitsweise.* Die Probe (in Form der Nitrate) wird in möglichst wenig mit Ammoniumnitrat gesättigter Salpetersäure gelöst und mit Hilfe des Trichters *G* in den

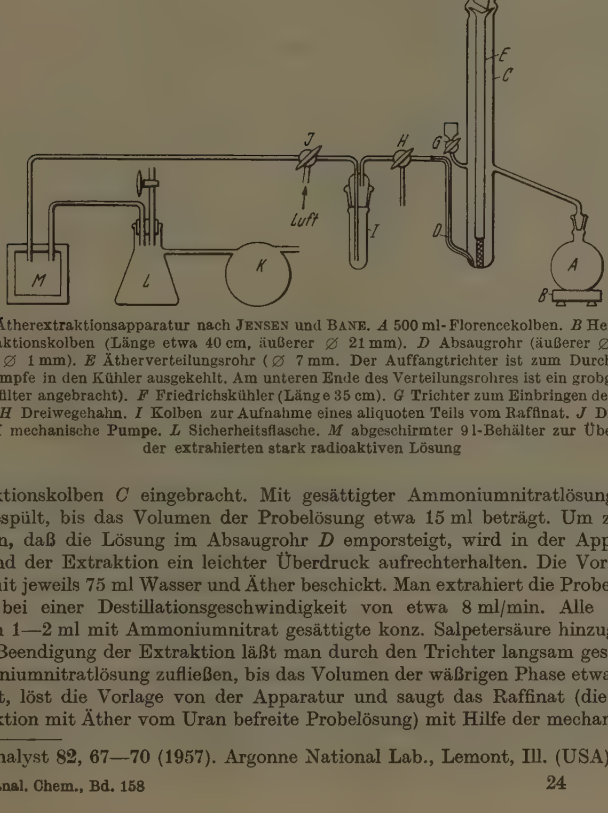


Abb. 2. Ätherextraktionsapparatur nach JENSEN und BANE. *A* 500 ml-Florencekolben. *B* Heizplatte. *C* Extraktionskolben (Länge etwa 40 cm, äußerer ∅ 21 mm). *D* Absaugrohr (äußerer ∅ 7 mm, innerer ∅ 1 mm). *E* Ätherverteilungsrohr (∅ 7 mm. Der Auffangtrichter ist zum Durchlaß der Ätherdämpfe in den Kühler ausgekehlt. Am unteren Ende des Verteilungsrohres ist ein grobgesintertes Glasfilter angebracht). *F* Friedrichskühler (Länge 35 cm). *G* Trichter zum Einbringen der Probelösung. *H* Dreiwegehahn. *I* Kolben zur Aufnahme eines aliquoten Teils vom Raffinat. *J* Dreiwegehahn. *K* mechanische Pumpe. *L* Sicherheitsflasche. *M* abgeschirmter 9 l-Behälter zur Übernahme der extrahierten stark radioaktiven Lösung

Extraktionskolben *C* eingebracht. Mit gesättigter Ammoniumnitratlösung wird nachgespült, bis das Volumen der Probelösung etwa 15 ml beträgt. Um zu verhindern, daß die Lösung im Absaugrohr *D* emporsteigt, wird in der Apparatur während der Extraktion ein leichter Überdruck aufrechterhalten. Die Vorlage *A* wird mit jeweils 75 ml Wasser und Äther beschickt. Man extrahiert die Probelösung 1 Std bei einer Destillationsgeschwindigkeit von etwa 8 ml/min. Alle 15 min werden 1—2 ml mit Ammoniumnitrat gesättigte konz. Salpetersäure hinzugefügt. Nach Beendigung der Extraktion läßt man durch den Trichter langsam gesättigte Ammoniumnitratlösung zufließen, bis das Volumen der wäßrigen Phase etwa 20 ml beträgt, löst die Vorlage von der Apparatur und saugt das Raffinat (die durch Extraktion mit Äther vom Uran befreite Probelösung) mit Hilfe der mechanischen

[1] Analyst 82, 67—70 (1957). Argonne National Lab., Lemont, Ill. (USA).

Pumpe *K* in den abgeschirmten Behälter *M*. Dabei ist unbedingt zu verhindern (durch entsprechende Einstellung des Dreiwegehahns *H*), daß größere Mengen des noch im Extraktionskolben verbliebenen Äthers mit abgesaugt werden. Anschließend wird Kolben *I* ausgewechselt und die Apparatur zur nächsten Extraktion vorbereitet. Ein aliquoter Teil des Raffinats wird in geeigneter Weise (spektrographisch, colorimetrisch oder fluoriphotometrisch) auf Vollständigkeit der Uranextraktion geprüft. Im Ätherextrakt wird das Uran mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag abfiltriert und bei 850° C zu U_3O_8 verglüht. Dabei ist zu beachten, daß die Lösung immer noch radioaktiv ist. — Nach den mitgeteilten Analysenzahlen lassen sich unter den angegebenen Extraktionsbedingungen 200 mg Uran ohne Schwierigkeiten quantitativ extrahieren. Beleganalysen zeigen sehr gute Übereinstimmung mit den erwarteten Werten. K. Machner

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Einen Überblick über Methoden der Mikrovakuumschmelze zur Bestimmung von Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff in Metallen geben E. Booth, F. J. Bryant und A. Parker[1]. Die von J. N. Gregory, D. Mapper und J. A. Woodward[2] beschriebene Apparatur wird geringfügig abgeändert. Die zu untersuchenden Proben (10—100 mg) werden in ein Platin- oder Eisenbad eingetropft und das entstehende Gasgemisch analysiert. Für die verschiedenen Metalle werden genaue Bedingungen während des Schmelzprozesses festgelegt. — Zur *Sauerstoffbestimmung in Titan, Zirkonium, Thorium, Uran, Tantal* wird mit gutem Erfolg ein Platinbad (3 g) bei Temperaturen von 1820 bis 1900° C verwendet. Beryllium läßt sich nach der gleichen Methode nicht analysieren. Die Bestimmung von Sauerstoff in *Bor, Kupfer, Chrom, Silicium und Stahl* wird mit Hilfe eines Eisenbades bei Temperaturen von 1500—1600° C durchgeführt. — Die Ermittlung des *Wasserstoffes* gelingt bei *allen vorstehenden Metallen* glatt bei Temperaturen über 1200° C. — Untersuchungen über die günstigsten Bedingungen zur *Bestimmung des Stickstoffgehaltes* sind noch nicht abgeschlossen. — Der Anwendungsbereich der Methode liegt für Sauerstoff bei 0,001—3%, für Wasserstoff bei 0,0005—1% und für Stickstoff bei 0,001—0,1%. Die Versuche werden fortgesetzt. H. Garschagen

Zur Bestimmung von Sauerstoff und Stickstoff in Lanthan führen D. T. Peterson und D. J. Beerntsen[3] eine Vacuumschmelze im Nickelbad bei 1900° C und anschließende massenspektrometrische Analyse der entstehenden Gase durch. 50 g Nickel reichen zur Untersuchung von mindestens 6 Proben zu 1 g aus. Zugesetzte Sauerstoffmengen wurden zu etwa 91% wiedergefunden. Der Verlust wird der Adsorption an dampfförmigem Nickel zugeschrieben und ist bei der Berechnung zu berücksichtigen. Stickstoff wird schon bei einer Temperatur von 1600° C quantitativ erfaßt. Einzelheiten über die Ausführung der Bestimmung sind dem Original zu entnehmen. H. Garschagen

Zur Bestimmung von Zinn in Kupferlegierungen schlägt F. K. Bischitzky[4] ein jodometrisches Verfahren vor. Dieses beruht auf der Überführung der Zinnsäure in Zinn(IV)-sulfat, dessen Reduktion und Trennung von den Begleitmetallen mit

[1] Analyst **82**, 50—61 (1957). Atomic Energy Res. Group Woolwich, S. E. 18.
[2] Analyst **78**, 414 (1953); vgl. diese Z. **146**, 66 (1955).
[3] Analyt. Chemistry **29**, 254—257 (1957). Iowa State College, Ames, Iowa (USA).
[4] Metall **10**, 1041—1042 (1956).

Eisenpulver und der Abscheidung des Zinns mit Aluminiumpulver. Das in starker Salzsäure wieder gelöste Zinn wird mit Jod titriert. — *Arbeitsweise. 1. Jodlösung.* In einer Lösung von 35 g KJ in 200 ml Wasser löst man 21,5 g Jod und füllt im Meßkolben auf 5000 ml auf. Bei 1 g Einwaage entsprechen 5 ml genau 1% Sn. — *Titerstellung der Jodlösung.* Man löst 0,5 g reinstes Zinn kalt in 20 ml chlorfreier Salpetersäure (1 : 1) in der Kälte und dampft mit 10 ml Schwefelsäure (1 : 1) ein, bis eine klare Sn^{IV}-Sulfatlösung vorliegt und die Schwefelsäure zu rauchen beginnt. Nach 15 min langem weiterem Erhitzen im bedeckten Gefäß (um etwaige Reste von Zinnsäure von der Wand abzulösen) kühlt man, fügt 50 ml Salzsäure (1 : 1) hinzu und entfernt eine etwaige Trübung durch gelindes Erwärmen. Man reduziert jetzt vorsichtig mit Ferrum reductum, versetzt mit 2 ml 0,5%iger Brechweinsteinlösung, schüttelt bei 70°C unter gelegentlicher Zugabe von Eisenpulver etwa $^1/_2$ Std und füllt auf 500 ml auf. 50 ml dieser Lösung versetzt man mit 50 ml Wasser und 50 ml konz. Salzsäure und fügt in einem Gefäß mit GÖCKEL-CONTAT-Aufsatz eine Messerspitze Al-Grieß hinzu. Nach Abklingen der ersten heftigen Reaktion kocht man 5 min, bis alles Zinn wieder gelöst ist, kühlt, wirft einige Stückchen Marmor in die Lösung und titriert mit der Jodlösung gegen Stärke als Indicator. — Die Methode bewährt sich auch zur *Bestimmung von Zinn in reinen Zinnlösungen* sowie in Lösungen, die außer Sn noch Sb, Cu, Pb, Zn oder Fe enthalten. — *2. Zur Zinnbestimmung in Legierungen* löst man 1—2 g Späne in 35—50 ml Salpetersäure (1 : 1) unter Kühlung. Bleibt ein dunkler Rückstand (Gegenwart von Si), läßt man noch 2 Std bei Zimmertemperatur stehen. Ist alles Metallische gelöst, dampft man mit 20 ml Schwefelsäure (1 : 1) bis zum Rauchen ein, setzt nach dem Abkühlen 25 ml Salzsäure (1 : 1) zu und fügt unter Rühren Ferrum reductum bis zur Entfärbung (Abscheidung von Cu) hinzu. Dann versetzt man mit 25 ml konz. Salzsäure und 2 ml 0,5%iger Brechweinsteinlösung, schüttelt unter gelegentlicher Zugabe von Ferrum reductum $^1/_2$ Std bei 70°C und verfährt weiter wie bei der Titerstellung angegeben. — *3. Schiedsmethode.* Man löst wie bei (2) angegeben, kocht auf etwa 10 ml ein, verdünnt dann auf etwa 70 ml, kocht kurz auf, filtriert, wäscht mit warmem salpetersaurem Wasser und spritzt dann die Zinnsäure von dem geöffneten Filter in den Lösungsbecher zurück. Nach Zusatz von 10 ml Schwefelsäure (1 : 1) dampft man bis zum Rauchen ein. Das Filter, von welchem die Zinnsäure abgespritzt wurde, erwärmt man mit 10 ml 10%iger Natronlauge, versetzt dann mit 10 ml konz. Salzsäure und kocht 10 min. Man filtriert, wäscht und drückt das Filter aus. Die Lösung (25 ml) zuzüglich weiterer 25 ml konz. Salzsäure vereinigt man mit der gekühlten Zinn(IV)-sulfatlösung und arbeitet weiter nach 2 und 1. H. KURTENACKER

Eine Methode zur schnellen turbidimetrischen Bestimmung von Spuren Zinn in Raffinade-Kupfer mit Hilfe von *3-Nitro-4-hydroxy-phenylarsonsäure* beschreiben CH. M. DOZINEL und H. GILL[1]. Das Verfahren ist bei Gehalten von 0,0001—0,005% Zinn mit ausreichender Genauigkeit anwendbar. — *Arbeitsweise.* 1 g Probe wird nach Lösen in 10 ml konz. Salzsäure und 10 ml 30%iger Wasserstoffsuperoxydlösung 1 min gekocht und nach Zugabe von 3 ml konz. Schwefelsäure bis zum Rauchen eingedampft. Der grau gefärbte Rückstand wird unter Erwärmen in 10 ml Wasser gelöst, nach Zugabe von 20 ml Wasser auf Zimmertemperatur abgekühlt, mit 10 ml Reagenslösung (1 g 3-Nitro-4-hydroxyphenylarsonsäure wird in 15 ml Methanol gelöst und nach Zugabe von 35 ml Wasser filtriert) versetzt und nach 2 Std unter Verwendung eines Blaufilters gegen Wasser gemessen. Der Zinngehalt ergibt sich aus einer Eichkurve, die durch Zusatz steigender Mengen Zinn zu einer Kupferprobe bekannten Zinngehaltes aufgestellt wird. Dieselbe Kupferprobe dient zur Ermittlung des Blindwertes der Reagentien. H. GARSCHAGEN

[1] Chemist-Analyst **45**, 105 u. 109 (1956).

Die Bestimmung von Eisen in Rein- und Elektrolytkupfer führen CH. M. DOZINEL und H. GILL[1] durch, indem sie das störende Kupfer mit Cadmiummetall aus der Lösung zementieren, das Eisen zur 3wertigen Stufe oxydieren und als Rhodanid photometrieren. — *Durchführung.* Man übergießt 10 g Probematerial zur oberflächlichen Reinigung mit 20 ml verdünnter Salzsäure (7 : 3), erwärmt auf 70° C und gießt die Säure weg. Die eigentliche Lösung erfolgt in 2 Stufen. Zunächst behandelt man mit 30 ml der obigen Salzsäure und 2mal 10 ml 30%igem Wasserstoffperoxyd bei 35—40° C etwa 10 min lang. Von den ungelösten Teilen (etwa 20% der Probe) gießt man jetzt ab und läßt auf sie weitere 15 ml Salzsäure und 15 ml Perhydrol bei etwa 40° C bis zur vollständigen Auflösung einwirken. Diese beiden Lösungen vereinigt man, verkocht das Wasserstoffperoxyd und füllt auf 100 ml auf. Nun übergießt man 4 g Reinstcadmium (Eisengehalt unter 5 g/t), das man vorher mit der verdünnten Salzsäure gebeizt hat, mit 10 ml der Probelösung, 10 ml der verd. Salzsäure und 10 ml Wasser und erwärmt zum Sieden, wobei die Lösung farblos wird. Man filtriert, wäscht mit 2mal 10 ml Wasser, oxydiert mit 2 Tr. Perhydrol, versetzt mit 25 ml Rhodanidlösung (120 g KSCN/l), füllt auf 100 ml auf und photometriert mit Lichtfilter S 53 E. Der Blindwert wird mit Reinstkupfer (Fe-Gehalt weniger als 1 g/Tonne) unter den Analysenbedingungen festgestellt. Zur Aufstellung der Eichkurve verwendet man ebenfalls das Reinstkupfer und setzt steigend Mengen Eisenlösung (10 μg Fe/ml) zu. Die Eichkurve verläuft zwischen 10 und 100 μg Fe geradlinig. H. KURTENACKER

Polarographische Aluminiumbestimmung in Zink-Spritzgußlegierungen. J. A. PAGE, D. H. SIMPSON und R. P. GRAHAM[2] bestimmen Aluminium in Zink-Spritzgußlegierungen polarographisch nach folgender *Methode.* 1 g der Legierung wird mit 25 ml 1,8 m Schwefelsäure übergossen und nach 20 min zur völligen Zersetzung erwärmt. Nach dem Abkühlen wird etwas verdünnt und so lange 5 m Natronlauge tropfenweise zugesetzt bis sich etwas Zinkfällung nicht wieder löst. Diese Lösung (75 ml) wird 1 Std lang an der Quecksilberkathode mit 0,12 A/cm² elektrolysiert, so daß fast sämtliches Zink sowie Cu abgetrennt werden. 10 ml der auf 100 ml aufgefüllten Lösung werden dann zur Polarographie mit 10 ml 1,5 m Magnesiumchloridlösung und mit 4 Tropfen 0,04%iger Bromphenolblaulösung vermischt und mit Natronlauge (anfangs 1 m, schließlich 0,1 m Lösung) unter kräftigem Rühren auf einen p_H-Wert zwischen 3,62 und 3,68 eingestellt. Dann wird auf 100 ml aufgefüllt (bei 25° C). Ein aliquoter Teil der Lösung wird nach Behandeln mit Stickstoff (15 min) bei 25° C von —1,0 bis —2,0 V gegen die gesättigte Kalomelelektrode polarographiert ($m^{2/3}\, t^{1/6} = 1{,}578\ mg^{2/3}\, sec^{-1/2}$ bei —1,59 V, 47 cm Hg-Säule). Es werden stets zwei Polarogramme aufgenommen und über Eichkurven (bei photographischer Registrierung mit der Korrektur nach MEITES) ausgewertet. Bei sorgfältig eingehaltenem p_H-Wert ist die Al-Stufe gut ausgeprägt, gut reproduzierbar und in der Höhe der Konzentration direkt proportional. Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Ni, Ag und Sn in der Konzentration $< 2\%$ sind ohne Einfluß auf die Analyse. In verschiedenen Laboratorien nach dieser Methode ausgeführte Analysen stimmten gut überein mit gravimetrischen und spektrographischen Analysen. K. CRUSE

Zur Bestimmung von Zink in Aluminiumlegierungen verwendet A. M. AMIN[3] Thioacetamid zur Abscheidung des Zinks, welches anschließend mit Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA) bei Gegenwart von Komplexbildnern titriert wird. Die üblichen Legierungselemente Kupfer, Mangan, Eisen, Nickel, Kobalt, Magnesium und Calcium stören bei folgender *Arbeitsweise* nicht. 1—2 g Probespäne werden mit

[1] Metall **10**, 1042—1044 (1956). Hüttenwerke Kayser, Lünen/Westf.

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 194—200 (1957). Univ., Hamilton (Canada).

[3] Chemist-Analyst **45**, 95 u. 101—102 (1956). Univ. Cairo, Giza (Ägypten).

5 ml Wasser und 20 ml 15%iger Natronlauge versetzt (Gefäß bedecken), bei nachlassender Wasserstoffentwicklung mit 50 ml heißem Wasser verdünnt und einige Minuten gekocht. Nach dem Abkühlen filtriert man durch ein gehärtetes Filter, wäscht mit 2%iger Natronlauge und fügt zu dem mit den Waschwässern vereinigten Filtrat 20 ml 4%ige Thioacetamidlösung. Nach 3minutigem Kochen wird filtriert, mit heißer Thioacetamidlösung, die etwa 5% Natronlauge enthält, gewaschen und der Rückstand in heißer Salzsäure (1 : 1) vom Filter gelöst. Die Lösung wird bis zur restlosen Vertreibung des Schwefelwasserstoffs gekocht und in einem 250 ml-Meßkolben aufgefüllt. 20 ml dieser Lösung werden in einem 100 ml-Kolben schwach ammoniakalisch gemacht und mit 2 ml Pufferlösung (13,5 g Ammoniumchlorid, 88 ml konz. Ammoniak und 250 ml Wasser), 10 mg Ascorbinsäure, 1 ml 10%iger Kaliumcyanidlösung, 1 ml 30%iger Triäthanolaminlösung sowie etwa 3 mg Indicatorgemisch (1 T. Eriochromschwarz T wird mit 400 T. Natriumchlorid gemischt) versetzt. Wenn die Lösung durch Anwesenheit von Magnesium und/oder Mangan violett ist, titriert man mit 0,1 m ÄDTA-Lösung (Na-Salz) bis zum Umschlag nach Blau, gibt 5%ige Formalinlösung zu, bis die Lösung wieder violett wird und titriert erneut mit 0,1 n ÄDTA-Lösung auf Blau, wobei man durch weitere Formalinzugabe feststellt, ob die Demaskierung des Zinks vollständig ist. Die Titration muß in der Kälte erfolgen. — Der Zeitbedarf für 6 Proben beträgt bei einem Fehler von kleiner als 1% (rel.) etwa 3 Std. H. Garschagen

Zur Mikrobestimmung von Arsen und Antimon in hochgereinigtem Germanium oder in Germaniumdioxyd muß man nach H. Gotô und Y. Kakita[1] zunächst eine Trennung von überschüssigem Germanium sowie von anderen Stoffen durchführen. Die Verff. verwenden dazu die folgenden Wege: 1. Die Destillation des Germaniums als Chlorid. 2. Das Ausschütteln des Arsens in dreiwertiger Form als Diäthyldithiocarbaminat in Tetrachlorkohlenstoff[2]. 3. Abtrennung des Antimons kann durch Mitfällung von Mangandioxyd[3] erfolgen. — Die *Arsenbestimmung* erfolgt nach dem Ausschütteln des Diäthyldithiocarbaminats. Da dabei verschiedene Begleitmetalle mitextrahiert werden, zerstört man nachher den Komplex, oxydiert das Arsen wieder zur 5wertigen Stufe und bestimmt als Molybdänblau durch Photometrieren bei 850 mμ. Diese Bestimmung gelingt auch, wenn Germanium vor der Extraktion mit CCl_4 nicht abdestilliert worden ist. — Die *Bestimmung von Antimon* erfolgt nach Abtrennung durch Destillation des Germaniums oder durch Mitfällung des Antimons an MnO_2 als Methylviolettkomplex in Amylacetatlösung[4] bei 600 mμ. Dabei stören nicht bis zu 2 μg Cu und V 10 μg Mo, W, Cr und Sn. Von Hg, Ag, Pb, Ti, Nb, Ta können ohne Störung 500 μg anwesend sein. Von Germanium stört erst die Anwesenheit von 1 mg, von Al, As, Si, Ca, Cd, Co, Mg, Mn, Ni und Sn von 100 mg. Bestimmbar sind 0,1 ppm As und 0,01 ppm Sb. Das Original enthält eingehende Arbeitsvorschriften. H. Kurtenacker

Zur Bestimmung von geringen Bleimengen in Zinn und Zinnlegierungen haben K. Ota und S. Mori[5] die Dithizonmethode vereinfacht. Das Zinn (neben Sb u. As)

[1] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A, **8**, 243—251 (1956). Res. Inst. Iron, Steel and Other Metals.

[2] Sudô, E.: Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ. Ser. A, **6**, 142 (1954); vgl. diese Z. **149**, 201 (1956).

[3] Gotô, H., und Y. Kakita: Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ. Ser. A, **4**, 589 (1952); vgl. diese Z. **139**, 220 (1953).

[4] Gotô, H., und Y. Kakita: Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ. Ser. A, **4**, 582 (1952); vgl. diese Z. **139**, 220 (1953).

[5] Jap. Analyst **5**, 442—445 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Toyota Motor Co., Ltd (Japan).

wird durch Eintropfen von Bromwasserstoffsäure in die schwefelsaure Lösung der Legierung bei 200—230° C verflüchtigt und die Lösung fast zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit etwas Salpetersäure und Wasser in Lösung gebracht und auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt. Aliquote Abnahmen werden zur Maskierung der Störelemente mit Hydroxylamin und Kaliumnatriumtartrat versetzt, stark ammoniakalisch gemacht, Kaliumcyanid wird zugefügt und das Blei mit einer Lösung von Dithizon in Benzol extrahiert. Benutzt man Benzol an Stelle von Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform als Extraktionsmittel, so benötigt man nur eine Extraktion. H. Pohl

Zur Schnellbestimmung von Chlorid in Titanschwamm empfehlen A. R. Gahler und G. Porter[1] eine Pyrohydrolyse von 30 min bei 1000° C[2] in einer Nickel- oder Quarzapparatur und anschließende argentometrische Titration des überdestillierten Chlors. Die erforderliche Apparatur ist von C. D. Susano, J. C. White und J. E. Lee[3] beschrieben worden. Bei Einwaagen von 1—5 g können Gehalte von 0,1—0,6% Chlor innerhalb 45 min (zur Durchführung einer einzelnen Bestimmung) bestimmt werden. Die maximale Abweichung von gravimetrisch ermittelten Chlorwerten beträgt ± 0,04% abs. H. Garschagen

Zur schnellen spektrophotometrischen Bestimmung von Vanadium in Titantetrachlorid und in Titanlegierungen benutzen W. H. Owens, Ch. L. Norton und J. A. Curtis[4] die beim Erhitzen mit Schwefel- und Salpetersäure auftretende, sehr beständige Gelbfärbung. — *Arbeitsweise für Titantetrachlorid.* 2 (0,01—0,25% V) bis 10 ml (0,0000—0,01% V) Probe versetzt man in einem trockenen, mit Uhrglas bedeckten 250 ml-Becherglas nacheinander vorsichtig mit 40 ml Schwefelsäure (1 : 1) (Becherglaswand mit der Säure abspülen!), 10 ml konz. Salpetersäure und erhitzt bis zum Rauchen. Nach Abkühlen auf 50—60° C spült man mit konz. Schwefelsäure in einen 50 ml-Meßkolben über, füllt bei Zimmertemperatur mit konz. Schwefelsäure auf und photometriert nach dem Mischen bei 445 mμ. — *Arbeitsweise für Titanlegierungen.* 2 ml vanadinfreies Titantetrachlorid werden wie oben mit 40 ml Schwefelsäure (1 : 1) versetzt. Zu dieser Lösung gibt man einen aliquoten Teil (0,1 g Einwaage) der in Schwefelsäure oder Schwefel-Fluorborsäure gelösten Titanlegierung. Nach Zugabe von 10 ml konz. Salpetersäure spült man die Wand des Becherglases mit verd. Schwefelsäure ab, erhitzt bis zum Rauchen und verfährt weiter wie bei Titantetrachlorid. — Die Auswertung erfolgt für die verschiedenen Konzentrationsbereiche mit Hilfe geeigneter Eichkurven. Gegenwart von *Chrom* bedingt *positive Fehler*, während Eisen, Nickel, Cer, Aluminium, Molybdän, Kobalt, Kupfer und Mangan praktisch ohne Einfluß sind. Die Genauigkeit der Methode beträgt rel. ± 2%. H. Garschagen

Eisen, Stahl. Y. Kakita und Y. Yokoyama[5] verändern die *Bestimmung von Aluminium in Eisen und Stahl* nach J. L. Kassner und M. A. Ozier[6], indem sie das Oxinat zur colorimetrischen Bestimmung nicht mit Chloroform, das dreimalige Extraktion erfordert, sondern einmal mit 15 ml Benzol ausschütteln. Die von den Verff. angegebene Arbeitsvorschrift zur Bestimmung von 0,1—2% Al

[1] Analyt. Chemistry **29**, 296—298 (1957). Union Carbide, Carbon Corp., Niagara Falls, N. Y. (USA).

[2] Siehe dazu J. C. Warf u. Mitarb.; vgl. diese Z. **144**, 393 (1955).

[3] Analyt. Chemistry **27**, 453 (1955); vgl. diese Z. **150**, 368 (1956).

[4] Analyt. Chemistry **29**, 243—245, (1957). Cramet, Inc., Chattanooga, Tenn.

[5] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A, **8**, 332—336 (1956); Res. Inst. for Iron, Steel and Other Metals.

[6] Analyt. Chemistry **23**, 1453 (1951); vgl. diese Z. **137**, 145 (1952/53).

deckt sich sonst mit der von KASSNER und OZIER angegebenen in allen wesentlichen Punkten. Die Bestimmung erfordert eine Zeit von 20 min. Durch Steigerung der Salpetersäuremenge beim Lösen auf 6—10 ml kann die Zeit des Rauchens mit Perchlorsäure verkürzt werden. H. KURTENACKER

Zur betriebsanalytischen Schnellbestimmung von Silicium in Gußeisen empfehlen J. GREMMINGER und L. PIATTI[1] folgende, mit einfachsten Mitteln auszuführende *Arbeitsweise.* 200 (± 2) g feingepulvertes Probegut werden im Becherglas nacheinander mit 7 ml konz. Perchlorsäure, 3 Tr. konz. Salpetersäure und 4 Tr. konz. Salzsäure versetzt und sofort auf dem Drahtnetz zum Sieden erhitzt. Nach Bedecken mit einem Uhrglas kocht man 3 min bis zum Auftreten von weißen Dämpfen und verdünnt nach Entfernen von der Flamme mit 30 ml 70—90° C heißem Wasser. Nach dem Umschütteln wird filtriert, 2 mal mit heißer 10%iger Salzsäure und 3 mal mit warmem Wasser gewaschen, in einen Platintiegel übergeführt und im 1000° C heißen Muffelofen im Sauerstoffstrom 3 min verascht und verglüht. Der schneeweiße Glührückstand wird auf ein Wägeschiffchen gebracht und als SiO_2 gewogen. — Bei Einhaltung der angegebenen Bedingungen erreicht man bei einem Zeitaufwand von 10 min eine Genauigkeit, die besser als abs. ± 0,1% ist. H. GARSCHAGEN

Zur Stickstoffbestimmung in Stählen verwenden J. B. LEAR und M. G. MELLON[2] die von J. M. KRUSE und M. G. MELLON[3] beschriebene *Ammoniak-Pyridin-Pyrazolon-Reaktion*, die sie näher untersucht haben. — *Ausführung der Stickstoffbestimmung.* Zur Probe, die mit ammoniakfreiem Wasser gewaschen wird, gibt man 25 ml Salzsäure (1 : 1) und erwärmt über Nacht auf dem Wasserbad. Dann spült man mit 25 ml Wasser in einen Destillierkolben, versetzt mit 20 ml 10n Natronlauge und destilliert etwa 20 ml ab. Im Destillat stellt man mit 5%iger Essigsäure p_H 3,7 ein, gibt 10 ml Pufferlösung (Natriumacetat-Essigsäure; p_H 3,7) und 1 ml einer 3%igen Lösung von Chloramin T hinzu, schüttelt, versetzt nach 90 sec mit 20 ml Reagenslösung (siehe unten) und schüttelt wieder. Nach 2 min extrahiert man mit 45 ml CCl_4, läßt die organische Schicht in einen 50 ml-Meßkolben abfließen und füllt mit CCl_4 zur Marke auf. Die Absorption der Lösung wird mit einer 1 cm-Zelle bei 450 mμ gegen eine Blindlösung der Reagentien gemessen. — Sind *unlösliche Nitride* vorhanden, so versetzt man nach der Destillation den Rückstand mit 20 ml konz. Salzsäure und filtriert durch einen GOOCH-Tiegel, den man mit 10 ml Salzsäure (1 : 1) und 15 ml ammoniakfreiem Wasser gewaschen hat. Den Rückstand erhitzt man mit 3 g $KHSO_4$ und 5 ml konz. Schwefelsäure langsam zum Sieden, kühlt nach 10 min ab, gibt 30 ml 10n Natronlauge und 20 ml ammoniakfreies Wasser hinzu, destilliert und verarbeitet das Destillat weiter wie oben beschrieben. Die Vergleichslösung wird mit den Reagentien in der gleichen Weise hergestellt. — Zur *Darstellung des Reagenses* löst man 0,252 g 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon bei 75° C in 250 ml Wasser und gibt nach dem Abkühlen, kurz vor dem Gebrauch eine täglich frisch zu bereitende Lösung von 0,020 g Bis-(3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolon) in 20 ml Pyridin hinzu. — Diese Substanz wird erhalten durch etwa 24stündiges Kochen von 17,4 g 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon mit 25 g Phenylhydrazin in 100 ml Äthanol. Nach einigen Stunden wird jeweils das auskristallisierte Reaktionsprodukt abfiltriert und mit heißem Äthanol gewaschen. G. DENK

Zur Bestimmung von Kobalt in Eisenlegierungen trennt D. G. STERN[4] chromatographisch an einer Cellulosesäule von anderen Legierungselementen und fällt an-

[1] Chimia (Zürich) **11**, 48—50 (1957); Gebr. Sulzer A.-G., Winterthur (Schweiz).
[2] Analyt. Chemistry **29**, 293—295 (1957). Purdue Univ., Lafayette, Ind. (USA).
[3] Analyt. Chemistry **25**, 1118 (1953); vgl. diese Z. **146**, 64 (1955).
[4] Metallurgia (Manchester) **55**, 207—208 (1957). Chemical Laboratory, Rotax Ltd.

schließend das Kobalt mit α-Nitroso-β-naphthol. — *Arbeitsweise.* Von *wolframfreien Eisenlegierungen* löst man 0,1—1 g in 20 ml Salzsäure (D 1,16) unter tropfenweiser Zugabe von 20 Vol.-%igem Wasserstoffperoxyd, dampft auf 10 ml ein und wäscht die erkaltete Lösung mit möglichst wenig Eluierungsmittel (876 ml Methyläthylketon + 50 ml Wasser + 74 ml Salzsäure [D 1,16]) in eine Säule ein, die bei einer Höhe von 30 cm 30 g Cellulosepulver (Whatman-Standard Grade) enthält, welches mit 100 ml Eluierungsmittel gewaschen worden ist und gerade mit Flüssigkeit bedeckt ist. Man läßt die Lösung bis zur Füllung ablaufen, spült in der gleichen Weise mit 10 ml Eluierungsmittel nach und eluiert dann solange kontinuierlich mit weiterem Lösungsmittel, bis die breite gelbe Eisenzone die Säule verlassen hat. Dann wird die kurz darauf folgende, durch Kobalt hervorgerufene hellblaue Zone ausgewaschen (anschließend erscheinende blaßgrüne Zonen werden vernachlässigt) und in einem 650 ml Becherglas gesammelt. Nach Verdünnen mit Wasser zu etwa 200 ml (bilden sich hierbei 2 Phasen, so gibt man tropfenweise Salzsäure [D 1,16] bis zur Homogenisierung zu) versetzt man bei 70° C mit α-Nitroso-β-naphthollösung (2 g α-Nitroso-β-naphthol werden in 75 ml Eisessig und 75 ml heißem Wasser gelöst, gegebenenfalls filtriert). Nach 1stündigem Stehen bei 70° C wird der Niederschlag filtriert, mit heißer 2%iger Salzsäure und heißem Wasser gewaschen, bei 800—850° C verascht und als Co_3O_4 zur Wägung gebracht. — *Wolframhaltige Legierungen* (0,1—1 g) werden in 20 ml konz. Salzsäure gelöst, durch tropfenweise Zugabe von Salpetersäure (D 1,42) oxydiert, zur Trockne gedampft und 30 min geröstet. Den Rückstand löst man in 10 ml konz. Salzsäure, wäscht in die Säule ein und verfährt wie oben. *Wolframoxyd* bleibt beim Eluieren im oberen Teil der Säule zurück. — Während *Chrom, Molybdän, Titan* erst nach Kobalt ausgewaschen werden und *Blei* sowie *Wolfram* am oberen Ende der Säule verbleiben, wird *Kupfer* zusammen mit Kobalt eluiert und mitgefällt. In diesem Falle muß der Kupfergehalt des geglühten Kobaltoxyds nach üblichen Methoden bestimmt und berücksichtigt werden. Ist das Kobaltoxyd durch Eisen- oder Chromoxyd verunreinigt (erkenntlich an brauner oder grüner Verfärbung), so löst man in Salzsäure, fällt mit Ammoniak in Gegenwart von Ammoniumchlorid die Hydroxyde aus, welche nach Verglühen gewogen und von dem verunreinigten Kobaltoxyd subtrahiert werden. 9 angeführte Beleganalysen zeigen bei Kobaltgehalten von 0,67 bis 48,50% gute Übereinstimmung mit Werten, die nach der Zinkoxydtrennung erhalten worden sind. Die mittlere Abweichung beträgt relativ ± 0,4%. H. Garschagen

Zur Bestimmung sehr kleiner Bormengen (2 bis 23 ppm) in Nickel elektrolysieren R. C. Chirnside, H. J. Cluley und P. M. C. Proffitt[1] die als Anode geschaltete Probe und scheiden das Nickel an einer Quecksilberkathode ab. In der Lösung wird anschließend das Bor photometrisch nach der Curcuminmethode bestimmt. — *Ausführung.* Die Probe wird in einer Größe von 1—2 cm Durchmesser und 7—8 cm Länge als Anode geschaltet in einen Stromkreis gebracht, dessen Kathode ein mit 2 ml Quecksilber gefüllter Platintiegel ist. Als Elektrolyt enthält der Tiegel 15 ml Wasser und 0,3 ml 1 n Schwefelsäure. Bei 3 A wird elektrolysiert und darauf geachtet, daß die Temperatur nicht über 30° C steigt. Sobald die in die Lösung eintauchende Probe abbricht, setzt man eine Platinanode ein und elektrolysiert, bis alles Nickel gelöst und am Quecksilber wieder abgeschieden ist. Die Lösung überführt man in einen Platintiegel, versetzt mit 2 ml einer Lösung (2 g Natriumhydroxyd und 6 ml Glycerin auf 200 ml mit Wasser aufgefüllt), dampft zur Trockne ein, nimmt den Rückstand in 2 ml Wasser wieder auf und säuert mit Salzsäure bis zum Phenolphthaleinumschlag an. Man fügt 0,5 ml Salzsäure (1 : 4) und 10 ml Curcuminreagens (siehe unten) zu, bringt den Tiegel in ein auf 58° C ±

[1] Analyst 82, 18—24 (1957). Gen. Elektr. Co., Wembley, Middsx. (England).

0,3°C gehaltenes Wasserbad und dampft zur Trockne ein. Nach dem Abkühlen löst man in 10 ml Methanolsprit (vergälltem Alkohol), zentrifugiert die unlöslichen Salze ab, bringt die rote Lösung in einen 50 ml Meßkolben, füllt mit Methanolsprit zur Marke auf und photometriert in 1 cm-Zellen bei 550 mμ. — *Curcuminreagens.* Man löst 5 g Oxalsäuredihydrat und 0,1 g Curcumin in 400 ml Methanolsprit, filtriert und verdünnt das Filtrat mit Methanolsprit auf 500 ml. Das Filterpapier muß zur Entfernung des Bors vorher mit 50 ml Methanolsprit, der 3 Tropfen Salzsäure enthält, 30 min lang extrahiert werden. K. Brodersen

Zur Schnellbestimmung von Eisen in Produkten der Kobaltgewinnung geben L. M. Gindin und E. F. Kouba[1] ein Verfahren an, das auf der Extraktion der wäßrigen salzsauren Eisenlösung mit Isoamylacetat beruht und eine Trennung von Kobalt, Kupfer, Nickel und Mangan erlaubt. Das Eisen wird anschließend mit Sulfosalicylsäure colorimetriert oder mit Äthylendiamintetraacetat-(ÄDTA-)Lösung unter Verwendung von Sulfosalicylsäure als Indicator titriert. — *Analysengang.* Man versetzt 20 ml Lösung im Schütteltrichter mit 30 ml konz. Salzsäure und 25 ml Isoamylacetat und schüttelt 15—20 sec. Nach Entfernung der unteren wäßrigen Schicht entzieht man dem Isoamylacetat das Eisen wieder, indem man mit 25 ml destilliertem Wasser 15—20 sec schüttelt. Die wäßrige Lösung bringt man in einen 100 ml-Erlenmeyer-Kolben, und setzt 6 ml einer 10%igen Lösung von Sulfosalicylsäure zu. Mit konz. Ammoniak neutralisiert man bis zur gelben Farbe, setzt dann noch 2 ml Ammoniak zu, füllt im Colorimeterzylinder mit Wasser zur Marke auf und vergleicht die Farbe mit einer Standardskala. Die Analysendauer beträgt 5—6 min. Die Vergleichslösungen bereitet man aus 10%igen Lösungen von $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$, $CoSO_4 \cdot 7\,H_2O$ und konz. Salzsäure. — Bei der Eisenbestimmung in Kobaltoxyd und -oxydhydrat sowie in metallischem Kobalt ist mehrmals zu extrahieren. Salpetersäure stört bei der Extraktion des Eisens nicht. — Will man das Eisen titrieren, so neutralisiert man den wäßrigen Auszug mit Ammoniak, bis die Lösung gelb ist, setzt dann 6 Tropfen einer 10%igen Sulfosalicylsäurelösung zu und titriert mit 0,005 m ÄDTA-Lösung, bis die kirschrote Farbe in eine gelbe umgeschlagen ist. W. Böhm

Die Schnellbestimmung von Nickel in metallischem Kobalt, Kobaltoxyd oder -hydroxyd gründen L. M. Gindin und E. F. Kouba[2] auf die unterschiedliche Löslichkeit der Dimethylglyoximate von Nickel und Kobalt in Chloroform. Nach der Extraktion wird das Nickel wieder der Chloroformlösung entzogen und mit Dimethylglyoxim photocolorimetriert. Die Analysendauer beträgt 30 min, die Ergebnisse stimmen mit denen der Spektralmethode fast überein. — *Analysengang.* Man löst 0,05 g Kobaltoxyd oder 0,1 g -oxydhydrat in konzentrierter Salzsäure, 0,02 g metallisches Kobalt in 1 : 1 verdünnter Salpetersäure, bringt die Lösung (gegebenenfalls aliquote Anteile von Lösungen mit größeren Einwaagen) in einen Scheidetrichter(1), setzt 5 ml einer 10%igen Natriumcitratlösung, 2 ml konzentrierte Ammoniaklösung bis zur basischen Reaktion, 15 ml einer 1%igen Dimethylglyoximlösung in Methanol sowie 20 ml Chloroform hinzu und extrahiert. Die organische Schicht läßt man in einen zweiten Scheidetrichter(2) ab, schüttelt die wäßrige Lösung nochmals mit 10 ml Chloroform aus, läßt die Chloroformschicht in 2 fließen und verwirft die wäßrige Lösung. Zu 2 gibt man 15 ml einer Ammoniaklösung (1 ml Ammoniak [0,91] + 50 ml H_2O), schüttelt und läßt die organische Schicht nach 1

[1] Zavodskaja Laborat. **23**, 150—151 (1957) [Russisch]. Kombinat f. Bergbau u. Metallurgie, Norilsk.

[2] Zavodskaja Laborat. **23**, 19—20 (1957) [Russisch]. Kombinat f. Bergbau u. Metallurgie, Norilsk.

abfließen. Die wäßrige Schicht verwirft man. Zu 1 fügt man 15 ml 0,5 n Salzsäure, gießt die untere Schicht in Trichter 2, gibt in diesen die gleiche Menge Säure und schüttelt. Die untere Schicht in 2 verwirft man. Der salzsaure Auszug aus beiden Trichtern wird in einem 100 ml-Meßkolben unter Schütteln mit 10 ml einer 20%igen Seignettesalzlösung, 10 ml 2 n NaOH-Lösung, 10 ml einer 5%igen $(NH_4)_2S_2O_8$-Lösung und 10 ml einer 1%igen Dimethylglyoximlösung in 5%iger Natronlauge versetzt, wobei die Reihenfolge der Zusätze einzuhalten ist. Man wartet 10 min, füllt dann bis zur Marke auf und photocolorimetriert unter Verwendung eines Blaufilters. Als Null-Lösung dient eine Probe, die mit den obigen Chemikalien und destilliertem Wasser bereitet wird. Zur Herstellung einer Eichkurve verwendet man 1,0—16,0 ml einer Nickelsulfatlösung, die 10 mg/l Nickel enthält; dabei arbeitet man unter genau den gleichen Bedingungen und verwendet eine Blindprobe als Vergleichslösung. W. Böhm

Zur polarographischen Bestimmung von Kupfer, Zink, Blei und Cadmium in Erzen, Staub aus Röst- und Schmelzöfen, Konzentraten und ähnlichem schließen A. I. Ljach, E. V. Lisicina und S. N. Šisterova[1] die Proben mit Gemischen aus Ammoniumsalzen auf. — *Arbeitsgang.* In einen 50- bis 100 ml-Kolben werden fein zerriebenes Ammoniumchlorid und Ammoniumnitrat im Verhältnis 1 : 1 und die fein zerriebene Einwaage gebracht und vermischt, worauf man auf 240—250° C erhitzt. Nach 5—7 min ist das Gemisch geschmolzen und aufgeschlossen, was am Versiegen der intensiven Gasblasenentwicklung zu sehen ist. Am Boden des Gefäßes dürfen dann keine festen, unaufgeschlossenen Teilchen mehr sein. Nach dem Aufschluß wird gelöst und polarographiert. Die Menge des Ammoniumsalzgemisches soll die Einwaage um das 2—3fache übersteigen, aber nicht größer sein. Für Materialien mit hohem Siliciumgehalt werden 0,5—1 g Ammoniumfluorid zugesetzt. Kupfer und Zink werden in einem Ammoniak-Ammoniumchlorid-Grundelektrolyten (siehe unten) polarographiert, und zwar beim Halbstufenpotential: Cu — 0,52 V, Zn — 1,44 V in bezug auf eine gesättigte Kalomelelektrode. — *Kupferbestimmung in Erzen, Staub aus Röst- und Schmelzöfen, Konzentraten u. a.* In Abhängigkeit vom Kupfergehalt schmeltzt man 0,2 bis 0,5 g mit dem Chlorid-Nitratgemisch und löst in 15 ml 1,5%iger Salzsäure. In die heiße Lösung der Probe gießt man unter energischem Schütteln 40 ml des Grundelektrolyten, kühlt und bringt in einen 100 ml-Meßkolben. Man setzt 10 ml einer gesättigten Natriumsulfitlösung zu, füllt bis zur Marke mit dem Grundelektrolyten auf und polarographiert. *Grundelektrolyt.* Man mischt 500 ml 20%ige Ammoniumchloridlösung, 100 ml 25%iges Ammoniak, 30 ml 1%ige Tischlerleimlösung und 270 ml Wasser. — *Zinkbestimmung.* Man zerlegt die Einwaage mit 2 g Chlorid-Nitratgemisch, kühlt etwas ab, versetzt mit 40—50 ml verdünnter Salzsäure (1 + 39), erhitzt und taucht in die Lösung eine gut gereinigte Bleiplatte. Man zementiert das Kupfer durch 15—20 min langes mäßiges Sieden aus, filtriert nach Aufhellung der Flüssigkeit das von der Platte gefallene Kupfer ab, setzt zum Filtrat 8—10 Tropfen Perhydrol und läßt 15—20 min mäßig sieden. Unter kräftigem Schütteln gibt man zu der heißen Lösung 40 ml des Chlorid-Ammoniak-Grundelektrolyten. Man kühlt ab, führt in einen 100 ml-Meßkolben über, setzt 10 ml gesätt. Natriumsulfitlösung zu, füllt mit dem Grundelektrolyten auf und polarographiert. Das Verfahren dient zur Zinkbestimmung in Kupferkonzentraten und anderen kupferreichen Materialien; ist in der Probe wenig Kupfer vorhanden, so unterbleibt die Zementierungsoperation. — *Bleibestimmung.* 0,1 g Bleikonzentrat oder 0,5 g Erz, Kupfer- oder Zinkkonzentrat oder 1 g Flotationsrückstand schmelzt man ent-

[1] Zavodskaja Laborat. **23**, 20—23 (1957) [Russisch]. Allunions wissensch. Forsch.-Inst. f. Bergbau und Metallurgie d. Buntmetalle.

sprechend in 2—3 oder 4 g Chlorid-Nitratgemisch. In den etwas abgekühlten Kolben gießt man 25 ml konzentrierte Salzsäure (D 1,19), setzt 0,5 g Natriumchlorid zu und erhitzt 5 min auf 70° C. Dann läßt man abkühlen, bringt in einen 100 ml-Meßkolben und füllt mit Wasser bis zur Marke auf. 20 ml der überstehenden Flüssigkeit gießt man in ein Becherglas, streut 0,2 g mit Wasserstoff reduziertes Eisenpulver hinzu und wartet bis zur völligen Entfärbung. 5 min bevor man polarographiert setzt man 0,5 ml einer 0,25%igen Tischlerleimlösung zu. Man gießt unter Zurückhaltung des Eisens mit einem Magneten in den Elektrolysator. Das Halbstufenpotential ist — 0,46 V. — *Cadmiumbestimmung.* 0,2 g Cadmiumschwamm oder 0,5 g Zinkkonzentrat oder 1 g Erz, Flotationsrückstand oder Bleikonzentrat schließt man mit entsprechend 2—3 oder 4 g Chlorid-Nitratgemisch auf und laugt die Schmelze mit starker Salzsäure aus. [illegible] Probe viel Kupfer vorhanden, so trennt man es durch Zementation mit einer [illegible]chen ab. Die Lösung bringt man für Erze und Flotationsrückstände in eine 50 ml-Meßkolben, für Konzentrate in einen 100 ml- und für Schwamm in einen 250 ml-Meßkolben. Man neutralisiert mit Ammoniak, bis Eisenoxydhydrat ausfällt, setzt 5—10 oder 25 ml einer gesättigten Natriumsulfitlösung hinzu und 1—2 oder 5 ml einer 1%igen Tischlerleimlösung, füllt bis zur Marke mit Wasser auf und polarographiert beim Halbstufenpotential — 0,81 V. W. Böhm

Zur Kupfer- und Molybdänbestimmung in Mineralien, in Molybdänkonzentraten und in Ferromolybdän beschreiben G. Spacu und C. Gheorghiu[1] folgende zwei einfache Methoden. 1. Die neutrale oder schwach saure und von organischer Substanz freie Lösung wird bei 60° C mit einem Überschuß schwefliger Säure versetzt. Aus dieser Lösung wird das Kupfer durch tropfenweise Zugabe von Ammoniumrhodanidlösung gefällt und gravimetrisch bestimmt[2]. Aus dem Filtrat wird die schweflige Säure durch Kochen, das überschüssige Rhodanid durch Zugabe konz. Salpetersäure bis zur Entfärbung der Lösung entfernt. Der Salpetersäureüberschuß wird durch Abdampfen mit etwas Schwefelsäure vertrieben. In dieser Lösung kann das sechswertige Molybdän volumetrisch bestimmt werden, wenn es zunächst mit Elektrolytcadmium (in schwefelsaurer Lösung) zum dreiwertigen Ion reduziert, mit Eisen(III)-ammoniumalaun oxydiert und das Eisen(II) mit Permanganat titriert wird. Ebenso gute Resultate werden bei Fällung des Molybdäns mit Oxychinolin nach G. Bălănescu[3] erhalten. — 2. 75—100 ml der neutralen oder mit Ammoniak weitgehend neutralisierten Probelösung werden bis zur intensiven Blaufärbung mit 0,5 g Weinsäure und 2—5 ml Pyridin versetzt, dann werden 0,5 g Ammoniumrhodanid zugefügt. Die Fällung wird mit einer Lösung, die 0,5 g Weinsäure und 2,5 ml Pyridin und 0,75 g Ammoniumrhodanid je 250 ml Wasser enthält, in den Filtertiegel übergeführt und zunächst dreimal mit je 2 ml alkoholischer Lösung nachgewaschen, die 0,13 g Ammoniumrhodanid, 2 ml Pyridin und 48 ml Wasser in je 200 ml 98%igem Alkohol enthält, schließlich zweimal mit 1—2 ml pyridinhaltigem absol. Alkohol (1 Tropfen Pyridin je 5 ml). Zuletzt wird mit pyridinhaltigem Äther nachgespült. Man wägt als Pyridin-Rhodanidkomplex. Im Filtrat wird das Molybdän nach Einengen auf 80 ml und nach Neutralisation mit Ammoniak in Gegenwart von etwas Natriumalizarinsulfonat mit Oxychinolin gefällt. — Beide Methoden sind in kurzer Zeit (4 bzw. 3 Std) ausführbar. Molybdän wird auf einige Zehntel Milligramme genau, das Kupfer auf $\pm 0{,}05$ (1.) bzw. $\pm 0{,}04\%$ (2.) erfaßt. K. Cruse

[1] Rev. Chim. (Bukarest) **1**, 15—19 (1956). Univ. Bukarest (Rumänien).

[2] Spacu, G., und J. Dick: diese Z. **71**, 185 (1927).

[3] Ann. Chim. analyt. Chim. appl. (2) **12**, 259 (1930); vgl. diese Z. **83**, 470 (1931).

Ein Verfahren zur amperometrischen Titration von Gold mit Hydrochinonlösung wird von L. S. Reišachrit und N. S. Suchobokova[1] beschrieben. Die Titration wird durch Selen, Tellur und Palladium nicht gestört. Sie eignet sich zur *Goldbestimmung in Erzen oder Schlämmen. — Ausführung.* Man versetzt die Prüflösung (Kaliumchloroaurat) mit 200 ml 2n Schwefelsäure (Grundlösung) und titriert mit einer Hydrochinonlösung beim Potential 1,0 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode. Als Indicatorelektrode dient eine rotierende (800—900 U/min) Platin-Mikroelektrode (⌀ 0,8 mm, Länge 1 mm, eingeschmolzen in Glas). Die Reproduzierbarkeit ist am besten, wenn man die zu titrierende Lösung in Thermostaten auf einer Temperatur von 60 ± 1°C hält (bei niedrigeren Temperaturen erfolgt die Reduktion des Goldes mit Hydrochinon zu langsam). Die Bestimmung des Goldes gelingt auf die angegebene Art auch aus ziemlich verdünnten Lösungen (10^{-2} bis 10^{-4} Mol/Liter, also bis 0,2 mg Au/Liter) auf 1—10% genau. Selenite, Tellurite und das Ion Pd^{2+} werden an der Pt-Anode bis zur Spannung von 1,1 V nicht oxydiert noch durch Hydrochinon reduziert. Zur Goldbestimmung in Erzen oder in Schlamm wird die Probe nach Zersetzung mit konz. H_2SO_4 leicht geglüht, in Königswasser gelöst und die Salpetersäure durch mehrfachen Zusatz von Salzsäure und Sieden entfernt. Die so erhaltene Lösung wird amperometriert. Bei Au-Gehalten von 1,5—20 mg Au/Liter betragen die Analysenfehler im Mittel 1—9,5%.

A. v. Wilpert

Zur quantitativen spektralanalytischen Bestimmung von Beryllium in Erzen und Mineralien verwenden V. M. Alekseeva und A. K. Rusanov[2] die Anregung des Spektrums durch einen Wechselstrombogen (15 A, 220 V) zwischen waagerecht gelagerten Kohleelektroden[3]. Die Stabilisierung der Bogentemperatur wird durch Zumischung von Strontiumsalz und Kohlepulver erreicht, und zwar wird 1 Teil Erz mit 5 Teilen einer Puffermischung vermischt, die 5 Teile $SrSO_4$, 2 Teile Feldspat, 5 Teile Kohlepulver und außerdem 3,6% $BaCO_3$ und 11% V_2O_5 enthält. Ba und V dienen als innere Standards: Ba beim Gehalt von 0,002—0,04% Be und Messung des Linienpaares Be I 2348,6—Ba 2347,57 Å, V beim Gehalt von 0,03—0,3% Be und dem Linienpaar Be I 2650,47—V I 2654,0 Å. Für die Eichkurven dienen Erze mit bekanntem Berylliumgehalt (reiche Erze werden mit einem Gemisch von Quarz + Feldspat im Verhältnis 1 : 3 verdünnt). Die (log. oder Schwärzungs-Differenz-)Kurven erleiden bei veränderter Zusammensetzung des Prüfgemisches keine Verschiebung, sofern die Ba- und Be-Linien zum Vergleich kommen. Beim Vergleich der Ba/V-Linien jedoch tritt beim Wechsel der Zusammensetzung eine erhebliche Parallelverschiebung auf; innerhalb weiter Konzentrationsgrenzen verlaufen die Eichlinien in beiden Fällen geradlinig und ermöglichen eine Bestimmung von 0,002—0,5% Be im Erz mit einem wahrscheinlichen Fehler von ± 5—6% (bei beschleunigtem Verfahren von ± 10%). Nach 2jähriger Praxis ist es gelungen, eine Einzelbestimmung in 25—30 min, eine Serie von 15 Analysen in 8 Std durchzuführen.

A. v. Wilpert

Die Bestimmung von Germanium in Erzen führt man nach H. Gotô und Y. Yokoyama[4] spektrographisch im unterbrochenen Bogen durch. Als inneren Standard

---

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 146—148 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Ždanov-Univ., Leningrad.

[2] Ž. anal. Chim. **12**, 23—29 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Allunions forsch.-wiss. Inst. f. Mineralrohstoffe, Moskau.

[3] Rusanov, A. K., und V. M. Alekseeva: Ž. anal. Chim. **9**, 183 (1954); vgl. diese Z. **147**, 27 (1955).

[4] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ. Ser. A **8**, 166—172 (1956); Res. Inst. Iron, Steel and Other Metals.

verwendet man Kupfer und nimmt reinstes Kochsalz als spektroskopischen Puffer. Durch diesen Puffer gelingt es, die störenden Cyanbanden zu unterdrücken. Zur Analyse dient das Linienpaar Cu 2618,37/Ge 2651,18, mit dessen Hilfe man eine lineare Eichkurve im Bereich 0,0005—0,008% Ge erhält. Die Kupferkonzentration soll am besten 0,3%, die NaCl-Konzentration 4% sein. Als Elektroden dienen Spektralkohlen, die mit 0,1 ml der Lösung (siehe unten) getränkt werden. Man untersucht im Zeiss-Quarzspektrographen Q 24 bei 120 V Spannung, einer Unterbrecherperiode von 0,7 sec, 7 A Stromstärke, einem Elektrodenabstand von 2,5 mm und einer Spaltbreite von 20 μ. — *Arbeitsweise.* Man übergießt 10 g der Probe mit 10 ml Wasser, fügt nach und nach 70 ml Salpetersäure hinzu und erhitzt bis zur vollständigen Lösung. Man dampft ein, übergießt den Rückstand mit 50 ml Salzsäure, verdünnt mit Wasser auf 100 ml und destilliert das Germanium mit CO_2 als Trägergas über, wobei das Ende des Kühlers in 5 ml Eiswasser eintaucht. Nach 15 min sollen 10 ml Destillat angefallen sein. Nun versetzt man mit 20 ml 3,4n Natronlauge, titriert mit Salzsäure bis zur Entfärbung von Phenolphthalein und füllt nach Zusatz von 10 ml einer $CuCl_2$-Lösung (30 mg Cu/ml) auf 100 ml auf. Diese Lösung verwendet man als Probelösung zum Imprägnieren der Elektroden. — Die Fehler der Methode liegen zwischen 7 und 12%. H. KURTENACKER

Eine Methode zur schnellen Bestimmung von Uran in Erzen mit U-Gehalten bis zu 0,01% (5 g-Probe) wird von H. J. SEIM, R. J. MORRIS und D. W. FREW[1] beschrieben. Man adsorbiert Uran als Sulfatkomplex an einem Anionenaustauscher, Amberlite XE-117, Typ 2 (40—60 mesh), einem quaternären Ammoniumharz, oder Dowex 2, und trennt dadurch von fast allen störenden Ionen ab, besonders wenn Eisen und Vanadium durch schweflige Säure reduziert sind. Dann eluiert man mit Perchlorsäure und bestimmt das Uran colorimetrisch nach der Natronlauge-Wasserstoffperoxydmethode. Nitrat, Chlorid und Perchlorat in etwas größeren Mengen stören in der Ausgangslösung, ebenfalls organischer Kohlenstoff, der deshalb gleich zu Beginn durch Veraschen der Probe beseitigt werden muß. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von viel Phosphat und Eisen gelingt die Reduktion durch SO_2 nicht vollständig. Das störende $Fe(OH)_3$ wird deshalb vor Messung der Absorption durch Filtrieren beseitigt. Bei Anwesenheit von viel Ca kann etwas Uran (bei 0,2% U <0,01%) durch Mitfällung verloren gehen. Der Fehler der Methode beträgt $\pm$ 0,005% absolut. — *Arbeitsweise.* Man behandelt eine 0,5—40 mg U enthaltende Probe (5—10 g) auf einer Heizplatte 10 min mit 15—30 ml 12n Salzsäure und anschließend mit 5—10 ml 16n Salpetersäure, bis alle säurelöslichen Stoffe gelöst sind. Dann raucht man mit 5—10 ml 9m Schwefelsäure ab, nimmt den Rückstand mit 50 ml Wasser auf und kocht 5—10 min. Nun wird filtriert, mit heißem Wasser, bzw. bei phosphathaltigen Proben mit heißer 0,1n Schwefelsäure gewaschen und p_H 1,0 bis 1,5 mit 6n Natronlauge eingestellt. Je nach Fe-Gehalt (ggf. Fe-Bestimmung durchführen) versetzt man mit der zur vollständigen Reduktion notwendigen Menge (10—30 ml) 6%iger schwefliger Säure. Nach 10 min Stehen adsorbiert man das Uran am Anionenaustauscher bei einer Tropfgeschwindigkeit von 1 Tropfen je sec., wäscht Gläser und Tropftrichter 3mal mit heißem Wasser und schließlich das Harz mit 50 ml heißem Wasser. Zur Elution dienen bei gleicher Tropfgeschwindigkeit 50 ml 1m siedend heiße Perchlorsäure. Den letzten Teil des Elutionsmittels läßt man noch 10 min in Kontakt mit dem Harz und drückt es dann möglichst vollständig aus der Säule. (Das Harz befindet sich über Glaswolle in 50 mm hoher Schicht in einem zylindrischen Rohr von 14 mm ⌀, das unten in ein dünnes Rohr ausläuft, das zuerst 115 mm senkrecht nach oben und weiter 25 mm senkrecht nach unten gebogen ist.) Man versetzt das Eluat in einem 100 ml-Meßkolben mit 25 ml 6n Na-

[1] Analyt. Chemistry **29**, 443—446 (1957). Univ. of Nevada, Reno, Nev. (USA).

tronlauge und verdünnt mit Wasser auf fast 100 ml. Nach dem Abkühlen auf 20° C versetzt man mit 1 ml 30%iger H_2O_2-Lösung, füllt zur Marke auf und mißt die Absorption der Lösung bei 380 mμ (für niedrige Konzentrationen) oder 420 mμ (für höhere Konzentrationen) gegen eine Blindlösung aus 50 ml 1 m Perchlorsäure, 25 ml 6 m Natronlauge und 1 ml 30%iger Perhydrollösung, auf 100 ml aufgefüllt. Falls die Probe größere Mengen Phosphat und Eisen enthält, filtriert man die gefärbte Lösung nach 30 min Stehen vor Bestimmung der Absorption durch ein trockenes Filter. Die Auswertung geschieht mit Hilfe einer Eichkurve, die mit Uran-Standardlösungen unter den Bedingungen der analytischen Bestimmung gewonnen wird. HILDEGARD PLUSKAL

Über die Bestimmung des Urans in akzessorischen Mineralien berichten I. E. STARIK, L. JA. ATRAŠENOK und A. JA. KRYLOV[1]. Ein oder mehrere der zu prüfenden Kriställchen werden gewogen (oder bei bekanntem spezif. Gewicht ausgemessen) und in einer NaF-Perle in der Spiritusflamme bis zur Auflösung geschmolzen. Nach dem Abkühlen der Perle wird die vom Uran ausgehende Fluorescenzintensität gemessen. Sollte sich die Probe nicht völlig aufgelöst haben, so ist die Perle aus NaF und verschiedenen Zusätzen ($Na_2B_4O_7$, Na_2CO_3, K_2CO_3, KOH, $K_2S_2O_7$) zusammenzusetzen (die Mischungsverhältnisse sind angegeben). Das Verfahren zum Nachweis des Urans wird halbquantitativ verwendet. Man kann die Messung durch Anschmelzen einer zweiten Perle (NaF), also Verdünnen der Lösung, kontrollieren. Die meisten Elemente stören das Leuchten des Urans nicht (16 Elemente werden aufgezählt). A. v. WILPERT

Bestimmung des Fluors mit dem Alizarin-Zirkoniumkomplex bei Gegenwart von Phosphationen. Eine Untersuchung von R. VIGIER[2] zeigt, *daß Fluor in natürlichen Phosphaten* durch die Farbaufhellung, die der Zirkonium-Alizarinkomplex erleidet, ohne vorherige Destillation colorimetrisch bestimmt werden kann. Die Reaktion wird in salzsaurer Lösung durchgeführt. Schwefel- und Salpetersäure sollen nicht vorliegen. Bei einem Gehalt von 22,5—45% P_2O_5 stören andere Ionen, wie Calcium, Eisen, Aluminium, Titan, Sulfat nur wenig. Die Messung der Extinktion erfolgt bei 520 mμ gegen Vergleichslösungen mit bekanntem Gehalt an Fluor, Phosphat und Calcium. — Mit der Methode können täglich 15—16 Fluorbestimmungen durchgeführt werden. Die Fehler sind meist kleiner als 4%. — *Ausführung.* 0,1 g des Phosphats schließt man mit 1 g Natrium-Kaliumcarbonat auf, löst die Schmelze mit 100 ml 20%iger Salzsäure, filtriert und verdünnt im Meßkolben auf 500 ml. In drei 100 ml-Meßkolben pipettiert man 25, 10 und 5 ml einer Natriumfluoridlösung mit 10 μg F/ml und in weitere Meßkolben je 10 ml der Probelösungen. Ferner gibt man in jeden Kolben 10 ml einer Lösung mit 97 mg $NH_4H_2PO_4$, 178 mg $CaCO_3$, 1 g Na_2CO_3, 1 g K_2CO_3 und 200 ml 20%iger Salzsäure im Liter. Dann setzt man zu jedem Kolben 20 ml Salzsäure (1 : 3) und 20 ml Reagenslösung (siehe unten) und füllt zur Marke auf. Nach 1 Std wird die Farbintensität gemessen, wobei die Lösung mit 250 μg Fluor als Nullwert genommen wird. — *Zur Darstellung des Reagenses* löst man 2 g Zirkoniumnitrat in 2—300 ml Wasser + 100 ml konz. Salzsäure und verdünnt auf 1 l. 100 ml dieser Lösung versetzt man mit 100 ml Salzsäure verdünnt auf etwa 500 ml, gibt 75 ml einer Lösung von Natriumalizarinsulfonat (2 g/l) hinzu, verdünnt auf 1 l und läßt mindestens 15 Std stehen. Die Lösung ist eine Woche haltbar. G. DENK

---

[1] Dokl. Akad. Nauk SSSR **111**, 644—646 (1956) [Russisch]. Akad. Wiss. UdSSR. Chlopin-Inst. für Radium.

[2] Bull. Soc. chim. France **1957**, 160—167. Compt. phosphates, l'Afrique du Nord.

Die Bestimmung des Eisen(II)-gehaltes von Chromit oder anderen Spinellen nach der Methode von G. E. Seil[1] (Erhitzen der Probe auf 360—380° C mit einer Mischung aus $H_3PO_4/H_2SO_4 = 4:1$ für 90 min in CO_2-Atmosphäre und Absorption des entwickelten Schwefeldioxydes in eingestellter Dichromatlösung) führt nach Untersuchungen von N. Goswami[2] besonders bei kleinem FeO-Gehalt zu Unterwerten. Auch die Methode von A. V. Sheim[3] (Erhitzen der Probe mit V_2O_5 und H_3PO_4/H_2SO_4-2 : 1-Mischung für 22 min auf 360—380° C) ergibt keine reproduzierbaren Werte, weil sich das V_2O_5 bei dieser Temperatur teilweise zersetzt. Genaue Resultate liefert dagegen die Oxydation mit *Cer(IV)-sulfat.* — *Arbeitsweise.* Die feingepulverte Erzprobe (250 mesh) erhitzt man mit einem Überschuß an eingestellter Cer(IV)-sulfatlösung in einer Phosphorsäure-Schwefelsäure-4 : 1-Mischung auf 290—300° C und titriert nach dem Abkühlen den Cer(IV)-überschuß nach üblichen Methoden zurück. K. Brodersen

Die Eisenbestimmung in Erzen und Schlacken gelingt nach P. H. Scholes[4] mit *Thioacetamid.* In saurer Lösung wird das Eisen vom durch Hydrolyse entwickelten Schwefelwasserstoff zu Eisen(II) reduziert und dieses wird mit Cer(IV)-sulfatlösung und Ferroin als Indicator titriert. Die Genauigkeit entspricht der der britischen Standardmethode zur Eisenbestimmung[5]. — *Ausführung.* Man löst 0,5 g der Probe in 30 ml konz. Salzsäure, fügt 10 ml Schwefelsäure (1:1) (bei Proben mit Calciumgehalt 10 ml 60%ige Perchlorsäure) zu und dampft bis zum Auftreten von Nebeln ein. Nach dem Abkühlen löst man durch Erhitzen in 100 ml Wasser, oxydiert mit 0,5%ige Kaliumpermanganatlösung, die tropfenweise bis zur Rosafärbung zugesetzt wird, kocht auf, verdünnt auf 300 ml mit Wasser, fügt bei Eisengehalten bis zu 20% 20 ml einer 1%igen Thioacetamidlösung (bis zu 40% 26 ml, bis zu 60% 34 ml, bis zu 80% 40 ml und bis zu 100% 48 ml) zu und kocht 20 min lang. Nach 5 min filtriert man ab, wäscht die ausgefällten Sulfide mit verdünnter Schwefelsäure (1:19), fügt zum Filtrat 120 ml Schwefelsäure (1:1) und kocht 30 min lang. Nach dem Abkühlen versetzt man Vanadium enthaltende Lösungen mit 100 ml Schwefelsäure (1:1), andere Lösungen verdünnt man auf 450 ml, fügt 0,5 ml Ferroin-Indicatorlösung zu und titriert mit 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung bis zum Farbwechsel von Orange nach Blaugrün. Bei stark gefärbten Lösungen setzt man bis zu 2 ml Indicatorlösung zu. 1 ml 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung bei 20° C = 0,005585 g Eisen. — *Ferroin-Indicatorlösung.* Man löst 0,743 g o-Phenanthrolin-Monohydrat in 250 ml 0,005 m Eisen(II)-sulfatlösung (0,348 g $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ in 250 ml Wasser). K. Brodersen

Titanbestimmung in Alkalichloridschmelzen. S. F. Belov und D. N. Ivanova[6] bestimmen zweiwertiges Titan in Elektroschmelzen, die außer Titanchlorid auch Alkali- und Erdalkalichloride enthalten, unter Hinweis auf die Methode von H. Gotô und S. Takeyama[7] durch Messung der Wasserstoffmenge, die bei der Reaktion $2\,TiCl_2 + 2\,HCl = 2\,TiCl_3 + H_2$ entsteht. — *Arbeitsweise.* In das Reaktionsgefäß (Abb. 1, S. 384) bringt man 0,2 n Salzsäure in einer Menge, daß die Konzentration an HCl nach Beendigung der Bestimmung nicht kleiner als 0,1 n ist. Die Salzsäure enthält Ammoniumsulfat (60 ml gesättigte Lösung auf 1 Liter der Salzsäure), das die Oxydation von Ti^{2+} durch Sauerstoff unterbindet. In die

[1] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **15**, 189 (1943).
[2] Sci. and Cult. **22**, 398—400 (1957). Univ. Coll. Sci., Calcutta-9 (Indien).
[3] Zavodskaja Laborat. **6**, 1199 (1937).
[4] Analyst **81**, 688—693 (1956). Brit. Iron, Steel Res. Ass., Sheffield (England).
[5] J. Iron Steel Inst. **171**, 392 (1952).
[6] Zavodskaja Laborat. **22**, 1415—1417 (1956).
[7] Vgl. diese Z. **155**, 223 (1957).

möglichst kleine Flüssigkeitsmenge bringt man nach dem Ingangsetzen des Rührers 0,4—0,7 g der Einwaage, indem man sich einer entsprechenden Einrichtung bedient, ohne das Volumen zu verändern. Der entstehende Wasserstoff wird gemessen und auf Ti^{2+} umgerechnet. Unter den Versuchsbedingungen findet eine Oxydation durch Sauerstoff nur oberflächlich in geringem Maße statt. Parallelversuche ergeben im Mittel eine Abweichung von 0,03% bei einem Titangehalt von 0,7 bis 4,5%. Der relative Fehler übersteigt nicht 3,8%. In der Reaktionslösung kann anschließend Ti^{3+} bestimmt werden.

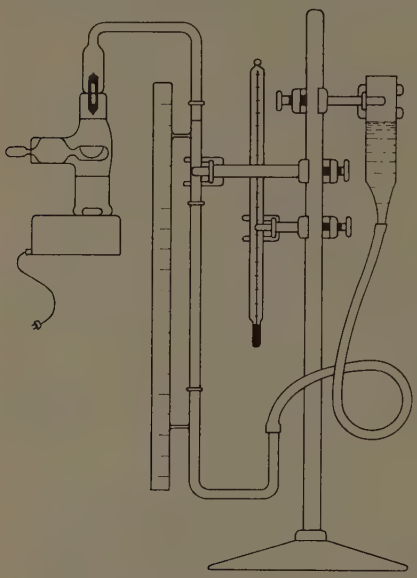


Abb. 1. Apparatur zur Titanbestimmung in Alkalichloridschmelzen nach Belov und Ivanova.

E. G. Tabakova und Z. V. Solov'eva[1] bestimmen *zweiwertiges und dreiwertiges Titan in Natrium- und Kaliumchloridschmelzen* und deren Gemischen in Gegenwart von Ammoniumsulfat als Stabilisator permanganometrisch durch Lösen der Probe in einem Überschuß von Eisenammoniumalaun und Titrieren der Summe. Dann wird eine zweite Probe bei hohem Säuregrad gelöst und das entstandene Titan(III) titriert; aus diesen Werten wird Ti^{2+} und Ti^{3+} ermittelt. — *Analysengang.* Man löst 1 g Analysensubstanz im CO_2-Strom in 25 ml einer angesäuerten (auf 100 ml Lösung 1 ml konz. Schwefelsäure) 20%igen Ammoniumeisenalaunlösung. Nach vollständiger Lösung setzt man 75 ml Schwefelsäure (1:20) und 5 ml eines Zimmermann-Reinhardt-Gemisches zu und titriert mit 0,02 n Permanganatlösung. Man erhält so die Summe von Ti^{2+} und Ti^{3+}. Dann löst man 1 g der Substanz in 100 ml 0,1 n Salzsäure unter CO_2, und setzt als Stabilisator für Ti^{3+} 5 ml einer gesättigten Ammoniumsulfatlösung zu. Hierauf fügt man 75 ml Schwefelsäure (1:20), 5 ml Reinhardt-Lösung und 25 ml der 20%igen Ammoniumeisenalaunlösung zu und titriert langsam mit 0,02 n Permanganatlösung. — In Gegenwart merklicher Mengen Eisenoxydul ist dieses vorher zu bestimmen und eine entsprechende Korrektion vorzunehmen. Die erwähnten Elektrolyte besitzen im allgemeinen keine störenden Beimengungen. Die Genauigkeit der Bestimmung schwankt in Abhängigkeit vom Titangehalt in den Grenzen 0,02—0,14%. Die Analysendauer beträgt 20—30 min. W. Böhm

Zur Bestimmung von Öl in Industrielösungen von Ammonsalpeter beschreiben M. M. Korosteleva, S. I. Kričmar, E. A. Kopylova und A. K. Korotyč[2] eine

[1] Zavodskaja Lab. **22**, 1417—1419 (1956). Zentr. Forsch.-Inst. Schwarzmetallurgie.

[2] Zavadskaja Laborat. **23**, 30 (1957) [Russisch]. Stickstoffdüngemittelwerk von Dnjeprodsershinsk.

Luminescenzmethode, mit der noch 10^{-4} bis 10^{-3} % erfaßt werden können. Als UV-Quelle dient eine Quecksilberquarzlampe (des Typs PRK—4), und als Lösungsmittel Tetrachlorkohlenstoff, der durch zweimalige Destillation von luminescenzbedingenden Stoffen befreit wurde. Die Analysenmethode verkürzt die Bestimmungsdauer von 2,5 Std auf 30 min; die gravimetrisch und nach dieser Methode erhaltenen Ergebnisse stimmen gut überein. — *Analysengang.* Man extrahiert 100 ml der Ammoniumnitratlösung mit 20 ml zweimal destilliertem Tetrachlorkohlenstoff, befreit den Extrakt in einem trockenen Kolben vom Tetrachlorkohlenstoff durch Destillation und bringt den Rückstand von 1—2 ml in ein Pyknometer von 5 ml Inhalt. Den Kolben wäscht man mit Tetrachlorkohlenstoff, bringt die Waschflüssigkeit auch in das Pyknometer, füllt mit reinem Tetrachlorkohlenstoff auf und vergleicht die Leuchtintensität visuell mit einer Eichprobe. W. Böhm

Zur Bestimmung kleinster Kupfergehalte in Germaniumdioxyd empfiehlt H. Baba[1] das photometrische Verfahren mit *Neocuproin* (2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin). Es ist zwar weniger empfindlich als das Dithizonverfahren; wegen seiner strengen Spezifität für Kupfer und wegen der einfachen und innerhalb weiter Grenzen veränderlichen Arbeitsbedingungen — dies bedingt eine höhere Reproduzierbarkeit der Meßwerte — verdient es jedoch den Vorzug. — Verf. hat das Verfahren zur Kupferbestimmung in dreifach destilliertem Wasser ($\sim 2 \cdot 10^{-9}$ g Cu/l) sowie in handelsüblichem und gereinigtem Germaniumdioxyd (< 2 ppm Cu) benutzt. H. Specker

Die Bestimmung kleiner Phosphorpentoxydgehalte in Polyvanadaten führen V. Fleps und J. Inczédy[2] nach Trennung der Ionen mittels Austauscherharzen aus. Sie benutzen Dowex 50, jedoch ist ebenso jeder stark saure Kationenaustauscher, wie z. B. Amberlite IR-120, Wofatit K, usw., brauchbar. Die Verff. beobachten, daß die Trennung des Vanadats von den Phosphationen schon bei mäßig hoher Säurekonzentration unvollständig ist. Die Lösung soll deshalb möglichst wenig Säure enthalten. — *Arbeitsweise.* Das Polyvanadat wird in halbkonzentrierter Schwefelsäure unter Zugabe von Salzsäure gelöst und die Schwefelsäure größtenteils abgeraucht. Die verbliebenen Salze werden in Wasser gelöst. Da Vanadat die Harze zum Teil oxydiert, ist es zweckmäßig, die Lösung vorher mit Natriumhydrogensulfit, Hydroxylaminhydrochlorid oder am einfachsten mit Ascorbinsäure in der Kälte zu reduzieren. Ein Teil der Lösung wird in der Austauschersäule vom Vanadat befreit und die Phosphorsäure in der Lösung nach dem Verfahren von L. Erdey, V. Fleps und E. Bodor[3] photometrisch bestimmt. — *Technisches Natriumpolyvanadat* wird wegen des Arsengehaltes in Salzsäure unter Zugabe von Schwefelsäure (1:1), Hydrazinsulfat und Kaliumbromid gelöst und nach dem Abrauchen wie oben verarbeitet. J. Plank

Zur Borbestimmung in Emaillen und Glasuren trennen J. Trentelman und A. van Velthuijsen[4] das Bor als Borsäuremethylester ab. Die Destillation führen die Verff. kontinuierlich durch. Der Borsäureester wird von einem Anionenaustauscher im Destillationsauffanggefäß gebunden, während das Methanol in den Destillationskolben zurückgegeben wird. Die entsprechende, leicht herstellbare Appa-

[1] Jap. Analyst **5**, 631—634 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) The Electrical Communication Laboratory (Japan).

[2] Magyar Kémiai Folyóirat **62**, 322—325 (1956) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.-fass.) Techn. Univ., Budapest.

[3] Acta chim. Acad. Sci. hung. **5**, 65 (1954); vgl. diese Z. **147**, 124 (1955).

[4] Chem. Weekbl. **1957**, 117—121 [Holländisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Ferro Enamels N. V., Rotterdam (Holland).

ratur ist im Original beschrieben. Als Anionenaustauscher verwenden die Verff. Dowex-2 in der OH-Form. Man setzt Natriumaluminat zu, um die Destillation etwa vorhandenen Fluors, das die Borbestimmung stört, zu verhindern. Aus dem Anionenaustauscher eluiert man den Borsäureester mit verdünnter Salzsäure und titriert die Borsäure auf dem üblichen Wege (Mannitzusatz). K. Brodersen

Die Bestimmung von Natrium und Kalium in Gläsern läßt sich nach N. K. Ščipakina, Je. M. Nemirovskaja und M. M. Senjavin[1] mit Hilfe der Ionenaustauschchromatographie wesentlich beschleunigen. Die Glasproben werden zunächst wie üblich durch ein Gemisch von Schwefelsäure und Flußsäure zersetzt, das Silicium wird als SiF_4 entfernt, der Überschuß an Flußsäure abgedampft und der Rückstand verglüht. Man laugt ihn dann mit Wasser aus und filtriert von den unlöslichen Sulfaten, basischen Salzen und Oxyden ab. Das Filtrat wird auf 3—4 ml eingeengt, worauf man die weitere Trennung chromatographisch durchführt. Bei ihren Versuchen haben Verff. den Trennungsprozeß durch Zusatz radioaktiver Isotope sowie durch Messung der Leitfähigkeit ständig kontrolliert. Bei der Wahl der Kationite zeigte es sich, daß die Sulfokationite „SBS, KU-2, SDW-1" zu keiner vollständigen Trennung führten. Hingegen waren Versuche mit dem phosphathaltigen Kationit „RF" (erhalten durch Polykondensation von Monoresorcinphosphat mit Formaldehyd[2]) erfolgreich. Auf einer Säule von 12 mm ⌀ und 70 cm Höhe (Inhalt 40 g Kationit RF) gelingt beim Waschen der Säule mit 0,20n Salzsäure (0,3 ml/min) eine sehr glatte Trennung der Summe Kalium und Natrium von den zwei- und dreiwertigen Metallen (Al, Ba, Zn usw.), die im Glas vorkommen. Die Alkalimetalle werden lange vor den anderen Metallen aus der Säule eluiert und können dann im Eluat nach den üblichen chemischen Methoden nebeneinander bestimmt werden. Beleganalysen zeigen, daß die Ergebnisse dieses Verfahrens sehr befriedigend mit jenen der bekannten Analysenmethoden übereinstimmen. Es gelingt aber auch die unmittelbare Trennung von Natrium und Kalium auf der Säule. Beim Waschen mit 250—300 ml 0,10n Salzsäure mit der Tropfgeschwindigkeit 0,3 ml/min wird das Natrium quantitativ, anschließend mit 100—120 ml 0,2n Salzsäure (0,7 ml/min) das Kalium quantitativ eluiert. Durch einfaches Abrauchen der Eluate mit Schwefelsäure können beide Alkalimetalle getrennt als Sulfate zur Wägung gebracht werden. In einem synthetischen Gemisch der Salze von Al, Ca, Mg, Ba, Pb, Zn, Na und K ergaben sich für die Alkalimetalle maximale Abweichungen von 5,7%, mittlere Abweichungen von 3% von den Sollwerten. Die Glasanalyse ist auf diese Art rasch auszuführen. A. v. Wilpert

Eine Mikromethode zur Bestimmung von Stickstoff in Kohlen nach Kjeldahl wird von M. Dermelj und L. Strauch[3] beschrieben. Die Kohlenprobe wird zunächst nach DIN 1171 auf eine Korngröße von 1 mm gebracht, dann in einer Porzellan-Mörsermühle und einer Kugelmühle aus Stahl zermahlen und vor der Einwaage in einem Achatmörser gründlich verrieben. Nach dieser Vorbehandlung sind die Resultate auf $\pm$ 0,01% reproduzierbar. — 5 bis 100 g der lufttrockenen Probe werden mit 1 g Katalysatormischung (gründlich verriebenes Gemisch aus 186 g Kaliumsulfat, 4 g Quecksilbersulfat und 0,8 g Selen) und 2 ml konz. Schwefelsäure (D 1,84) in schwachem Sieden gehalten, bis der Kolbeninhalt klar wird (4—10 min), anschließend wird noch 20—30 min weiter gekocht. Nach dem Erkalten und Ver-

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 70—77 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Akad. Wiss. UdSSR, Vernadsky-Inst., u. Elektrolampenfabrik, Moskau.

[2] Vgl. J. Bregman und Y. Murata: J. Amer. chem. Soc. **74**, 1867 (1952).

[3] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 96—102. Chem. Inst. „Boris Kidrič", Akad. Wiss. Ljubljana (Jugoslawien).

dünnen mit Wasser auf 50 ml setzt man 10 ml Natronlauge (360 g NaOH/l) zu und treibt Ammoniak mit Wasserdampf in 12 min in die Vorlage über, die 20 ml Wasser, 5 ml kalt gesätt. Borsäurelösung und 5 Tr. Mischindicator (12 mg Methylrot und 8 mg Methylenblau in 50 ml 96%igem Alkohol) enthält. Das 35—40 ml betragende Destillat wird mit 0,01n Schwefelsäure bis zum Farbumschlag nach Rot titriert. — Die Methode eignet sich auch zur *Stickstoffbestimmung in Eiweißstoffen* und anderen entsprechenden *organischen Verbindungen*. — Der unter Zusatz von Permanganat nach A. E. Beet[1] durchgeführte Kjeldahl-Aufschluß gibt keine befriedigenden Resultate. Eva Neuhaus

Erdöl und Erdölprodukte. H. S. Knight und S. Groennings[2] empfehlen zur Bestimmung kleiner Mengen (etwa 0,1—3%) *gesättigter, olefinischer* oder *aromatischer Kohlenwasserstoffe in Leichtölen* oder *Petroleumdestillaten*, die als Hauptbestandteil jeweils den einen oder anderen der drei genannten Kohlenwasserstoffe enthalten, die bereits früher zur Analyse von Benzin, Düsenölen und Kerosin angegebene Fluorescenzindicator-Adsorptions-(FIA)-methode[3]. Es handelt sich um ein säulenchromatographisches Verfahren, bei dem die Säule aus drei Abschnitten besteht. Einem verhältnismäßig weiten „Charger", der sich nach oben trichterförmig erweitert und nach unten zum „Separator" verjüngt, schließt sich ein langer „Analysator" mit einem inneren Durchmesser von 1,60—1,65 mm an. Die Säule wird mit Silicagel beschickt (etwa 3—5 mm des „Separators" werden mit Silicagel gefüllt, das mit Fluorescenzfarbstoffen angefärbt wird). Nachdem die Probe in den „Charger" eingebracht worden ist, wird mit Alkohol unter Druck eluiert. Entsprechend ihrer Adsorptionsaffinität trennen sich die Kohlenwasserstoffe in Paraffine, Olefine und Aromaten. Die Fluorescenzfarbstoffe werden mit diesen zusammen adsorbiert und man erhält im „Analysator" verschiedene Zonen, die im UV-Licht identifiziert werden können. Aus der Länge der einzelnen Zonen läßt sich die Zusammensetzung der Probe errechnen. Je nach der Art des zu untersuchenden Stoffes ändern sich die Ausmaße der Säule und die Art des Elutionsmittels. So verwendet man zur *Bestimmung von Aromaten und (oder) Olefinen in gesättigten Kohlenwasserstoffen*, sowie zu ihrer Nebeneinanderbestimmung Isopropylalkohol als Eluens. Zur Analyse von *Leichtöl* dient eine Kolonne mit längerem „Analysator"; zur Bestimmung von *gesättigten, ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen in Schweröl* eluiert man mit einem Gemisch aus Isooctan, Diisobutylen und Benzol. K. Machner

Mit der Auftrennung der C_{18}—C_{25}-Fraktion von Erdöl (schweres Gasöl, leichtes Schmieröl) befassen sich B. J. Mair, W. J. Marculaitis und F. D. Rossini[4]. Durch Adsorptionschromatographie an einer Silicagelsäule gelingt es zunächst, die *aromatischen Verbindungen* von den *Paraffinen-Cycloparaffinen* zu trennen, und zwar werden mit 2,2,4-Trimethylpentan die Paraffine-Cycloparaffine eluiert, während die aromatischen Verbindungen erst mit Benzol und 2-Propanol desorbierbar sind. Eine weitere Auftrennung der Aromaten wird durch Chromatographie an einer Aluminiumoxydsäule erreicht, wobei bei Elution mit Isoocten die Monocyclen und mit Benzol und Propanol die Di- und Tricyclen aus dem Trennrohr austreten. Zur Auftrennung der Paraffine und Cycloparaffine benutzt man vorteilhaft die Harnstoff-Einschlußverbindungen, wobei in der Hauptsache nur die n-Paraffine kri-

[1] Nature **175**, 513 (1955); vgl. diese Z. **148**, 287 (1955/56).

[2] Analyt. Chemistry **28**, 1949—1954 (1956). Shell Developm. Co., Emeryville, Calif.

[3] ASTM Standards on Petroleum Products and Lubricants, D 1319—55 T; vgl. auch diese Z. **154**, 207 (1957).

[4] Analyt. Chemistry **29**, 92—100 (1957). Petroleum Res., Lab., Carnegie Institute of Technology Pittsburgh, Pa. (USA).

stalline Addukte ergeben, während verzweigte Paraffine sowie Cycloparaffine in Lösung bleiben. Die Trennung ist allerdings nicht sehr exakt, da in geringem Maße auch höhermolekulare cyclische und verzweigte Paraffine mitgefällt werden. Zur Abscheidung dieser Verbindungen muß daher das Addukt mehrmals mit Harnstoff umgefällt werden. Eine Trennung in einzelne n-Paraffine läßt sich dann durch fraktionierte Destillation erreichen. — *Arbeitsweise.* 16 l der C_{18}—C_{25}-Fraktion von Erdöl werden in ein Trennrohr von 19,3 m Länge und 4,5 cm ⌀, das mit Silicagel (28 bis 200 mesh) beschickt ist, gebracht. Die Entwicklung des Chromatogramms erfolgt mit 16 l 2,2,4-Trimethylpentan, dann mit 16 l Benzol und schließlich mit 24 l Propanol unter dem Druck eines inerten Gases von bis zu 15 Pfund je Quadratzoll, so daß das Eluat mit einer Geschwindigkeit von 0,4—1,5 l/Std am Fuß der Kolonne austritt. Es werden Fraktionen von 50 ml aufgefangen und deren Brechungsindex sowie deren Eindampfrückstand bestimmt. Auf Grund der Meßwerte wird ein n-V-, bzw. m-V-Diagramm aufgestellt. Die mit 2,2,4-Trimethylpentan erhaltenen Fraktionen stellen Paraffine-Cycloparaffine(I) vor, die mit Benzol und Propanol eluierten Verbindungen sind Aromaten(II). Zur weiteren Auftrennung von II werden 200 ml davon in 200 ml Isooctan gelöst und auf eine Kolonne von 19,3 m Länge und 1,9 cm⌀, die mit Aluminiumoxyd beschickt ist, aufgebracht. Man eluiert zuerst mit 25 l Isooctan, dann mit 4 l Benzol und schließlich mit 4 l Propanol. Die Reihenfolge der Fraktionen ist: mono-, di- und tricyclische Aromaten. Von den einzelnen Fraktionen werden Brechungsindex und Eindampfrückstand bestimmt. Zur Auftrennung von I (Paraffine-Cycloparaffine) werden 0,5 l von I in 2 l Aceton gelöst, langsam mit 450 g Harnstoff versetzt und 1 Std gerührt. Das kristalline Addukt (n-Paraffine-Harnstoff) wird durch Zentrifugieren abgetrennt, mit heißem Wasser zersetzt, gewaschen und wieder mit Harnstoff gefällt. Die auf diese Weise gereinigten n-Paraffine werden in einer 50-Stufenkolonne im HV fraktioniert und dann bis zur Schmelzpunktskonstanz aus Methyläthylketon umgelöst. G. Kainz

Zur potentiometrischen Bestimmung der Verseifungszahlen in Naphthateeren lösen S. R. Sergienko, P. N. Galič, N. A. Izmajlov und L. L. Spivak[1] die zu untersuchende Probe in einem 2 : 5-Gemisch von Äthylalkohol und Benzol, versetzen mit einem 5—10fachen Überschuß an alkoholischer 0,1 n KOH-Lösung und erhitzen unter Verwendung eines Rückflußschliffkühlers 1 Std auf dem Wasserbad. Der Rückflußkühler ist gegen CO_2 durch ein Natronkalkrohr zu schützen, desgleichen ist bei der Rücktitration des Überschusses an KOH mit 0,1 n alkoholischer HCl-Lösung ein N_2-Strom hindurchzuleiten. Der Titrationsendpunkt wird mit Glas- und Kalomel-Elektrode bestimmt; eine glatte Platinelektrode sowie die Chinhydronelektrode sind nicht gut anwendbar. — Sollen auch die Säurezahlen bestimmt werden, so verfährt man in der ursprünglichen Probe zunächst wie in der 1. Mitt.[2] angegeben, dann werden Elektrode und Rührer mit 5 ml Lösungsmittel abgespült, der Alkaliüberschuß wird zugegeben und man arbeitet weiter wie oben beschrieben. Nach diesem Verfahren werden befriedigende, gut reproduzierbare Ergebnisse bei Estern und Naphthateeren (-harzen) erhalten.

Zur Bestimmung der Jodzahlen in einigen Kohlenwasserstoffen mit 5 und 6 C-Atomen überprüften E. A. Timofeeva, V. M. Kleimenova und T. P. Dobrynina[3] das bromometrische Verfahren von H. P. Kaufmann in der von H. D. Hal-

[1] Ž. anal. Chim. **11**, 731—734 (1956) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Naphtha-Inst. der Akad. Wiss. UdSSR (Moskau) u. Univ. Charkow.

[2] Sergienko, S. R., N. A. Izmajlov, L. L. Spivak und P. N. Galič: Ž. anal. Chim. **10**, 315 (1955) [Russisch]; vgl. diese Z. **153**, 143 (1956).

[3] Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. chim. **1957**, 122—123 [Russisch]. Akad. Wiss. UdSSR, Zelinsky-Inst. für organ. Chemie.

PERN[1] beschriebenen Form. Obgleich die Verff. etwas abweichend von HALPERN verfuhren (an Stelle von Chloroform wandten sie ein Gemisch von über KOH destilliertem Methanol und kryoskopischem Benzol als Lösungsmittel der Kohlenwasserstoffe an), so erhielten sie dennoch gute Ergebnisse, wenn die Bestimmung in Gemischen von Monoolefinen C_5 und C_6 mit Alkanen durchgeführt wurde. Sind im Gemisch außerdem noch konjugierte Diolefine enthalten, deren Gehalt bekannt ist, so ergibt sich der Monoolefingehalt H in Prozenten aus der Formel $H = IM/254 - D \cdot 1{,}2$ (I Jodzahl, M Molgewicht des Monoolefins, $254 = J_2$, D Prozent Diolefin). — Untersucht wurden Gemische aus *Penten-2*, *Isopentene*, *Pentan*, *Isopentan*, *Methylbutene*, *Hexene*, *Hexane*. Diolefine, Piperylen, Isopren und Cyclopentadien wurden etwa bis 60% bromiert. Beleganalysen weisen die Verwendbarkeit der Formel mit guten Ergebnissen nach.

Eine Methode zur potentiometrischen Bestimmung der Peroxydzahlen in Petroleumteer wird von S. R. SERGIENKO, P. N. GALIČ und L. L. SPIVAK[2] in Zusammenhang mit früheren Untersuchungen[3] beschrieben. Die Einwaage wird in einem Gemisch von 20 ml absol. Isopropylalkohol und 2 ml Eisessig gelöst, dann werden 10 ml gesättigter NaJ-Lösung (in absol. Isopropylalkohol) zugesetzt und die Lösung wird auf dem Bad 5 min gekocht, worauf 5 ml Wasser zugesetzt werden. Man titriert unmittelbar darauf mit 0,1 n Thiosulfatlösung bis zum EMK-Wert Null oder (noch bequemer) bis zum Potentialsprung, wobei ein hindurchgeleiteter N_2-Strom den Luftsauerstoff fernhält und das Umrühren besorgt. Als Indicator wird eine glatte Pt-Elektrode verwendet, als Vergleichselektrode dient die gesätt. Kalomelelektrode, die durch eine KCl-Brücke mit der Pt-Elektrode verbunden wird. Es werden befriedigende Ergebnisse mit *Benzoylperoxyd*, *1,1-Diphenyläthanhydroperoxyd* sowie mit diesen Verbindungen bei Zusatz von Rohölteer erhalten. A. v. WILPERT

Faktoren, die die Verwendung dielektrischer Methoden bei der Bestimmung des Seewassergehaltes von Marine-Spezialbrennölen beeinflussen, werden von T. D. CALLINAN, R. M. ROE und J. B. ROMANS[4] untersucht. Es wird die Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten (DK), des prozentualen Stromfaktors (Energieverlust innerhalb des dielektrischen Mediums: Gesamtenergie · 1/DK), des dielektrischen Verlustfaktors (Energieverlust innerhalb des dielektrischen Mediums: Gesamtenergie) und der Leitfähigkeit durchgeführt. DK, prozentualer Stromfaktor und dielektrischer Verlustfaktor sind abhängig von der Frequenz des Stromes und der Art des trockenen Öles. DK sinkt mit steigender Frequenz, was auf polare Verbindungen in den Ölen zurückgeführt wird. Nach Zusatz von Seewasser ändert sich DK, jedoch nicht bei jedem Öl gleichmäßig. Auch führt eine Extrapolation auf 100% Wasser nicht immer auf den Wert 80. Die Anordnung und Assoziation der Wasserteilchen in der Ölemulsion muß deshalb gegenüber der in reinem Wasser verschieden angenommen werden. Es ist in jedem Falle unbedingt erforderlich, den DK-Wert des gleichen trockenen Öles als Standard zu untersuchen. Etwas geringere Fehler erhält man bei Frequenzen von etwa 75 MHz. Untersucht wurde bei Frequenzen zwischen 10 kHz und 75 MHz. Der prozentuale Stromfaktor steigt bei $\geqq 40$ MHz mit dem Wassergehalt an, ist aber ebenfalls stark abhängig vom verwendeten Öl, das deshalb als Standard dienen muß. Unter 1 MHz bewirkt ein

[1] Trudy Inst. Nefti **4**, 141 (1954) u. a. Arbeiten [Russisch].

[2] Ž. anal. Chim. **12**, 139—142 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Akad. Wiss. UdSSR, Naphtha-Inst., Moskau.

[3] SERGIENKO, S. R., N. A. IZMAJLOV, L. L. SPIVAK und P. N. GALIČ: Ž. anal. Chim. **10**, 315 (1955); **11**, 731 (1956); vgl. diese Z. **153**, 143 (1956); **158**, 388 (1957).

[4] Analyt. Chemistry **28**, 1911—1916 (1956). U.S. Naval Res. Labor, Washington 25, D. C. (USA).

Wasserzusatz zum Öl keine Änderung des Stromfaktors mehr. Da der Meßfehler des Stromfaktors 1—2,75% beträgt, ist die Genauigkeit der Wasserbestimmung gering (für 0—40% Wasser liegen entsprechende Werte bei 25—31). Der dielektrische Verlustfaktor steigt linear mit dem Wassergehalt. Er ist bei kleinen Frequenzen größer und ebenfalls stark abhängig von der Art des Öles, das zuerst in trockenem Zustand untersucht werden muß. Werden genauere Werte als ± 20% verlangt, dann genügen die angegebenen Methoden nicht mehr. Leitfähigkeitsmessungen derartiger Emulsionen im konstanten Feld sind nicht reproduzierbar, weil die Leitfähigkeit durch Wassertröpfchen erfolgt, die sich zu einer Kette zusammen lagern. Je nach Art dieser Ketten ist die Leitfähigkeit verschieden. Bei Anwendung eines Wechselfeldes zeigt sich die gleiche Art der Abhängigkeit wie bei den obengenannten Methoden. HILDEGARD PLUSKAL

Zur Bestimmung von Bleispuren in Benzin und Heizöl haben M. E. GRIFFING, A. ROZEK, L. J. SNYDER und S. R. HENDERSON[1] zwei Modifikationen des colorimetrischen Verfahrens mit Dithizon entwickelt. Da sie zur Abkürzung der Analyse auf die völlige oxydative Zerstörung des gesamten organischen Materials verzichten, haben sie besonders eingehend die Extrahierbarkeit des Bleis, vor allem die des organisch, z. B. als Tetraäthylblei vorliegenden geprüft. Zur Überführung von Tetraäthylblei in wasser- oder säurelösliche Abbauprodukte wird elementares Brom als am besten geeignet gefunden. — *Arbeitsweisen. 1. Spektrophotometrische Methode.* Liegt der Bleigehalt zwischen 20 μg und 0,01 μg in 1 ml, so wendet man zu einer Analyse 5—100 ml Probenmenge an. Man fügt soviel Bromlösung in Tetrachlorkohlenstoff (30 g/100 ml) hinzu, bis die Bromfarbe wenigstens 5 min bestehen bleibt, läßt 10 min oder länger stehen, kocht das freie Brom fort, kühlt ab, schüttelt je 2 min mit 2 × 25 ml 0,8%iger Salpetersäure durch, versetzt die vereinigten Säureextrakte ebenfalls mit Bromlösung (1 ml) und kocht auf etwa 10 ml ein. Nach dem Verdünnen auf 50 ml fügt man 10 ml Pufferlösung [enthaltend im Liter 20 g Kaliumcyanid, 6 g Ammoniumcitrat, 40 g wasserfreies Natriumsulfit und 200 oder 600 ml Ammoniak, D 0,90 hinzu, (p_H dann 10,0 oder bei der ammoniakreicheren Pufferlösung 10,5)] und schüttelt 2 min mit 5—25 ml (je nach der Bleimenge) einer Dithizonlösung in Chloroform (3—6 mg/100 ml). (Sollte die wäßrige Mischung gefärbt sein, so schüttelt man sie vor dem Zugeben der Dithizonlösung so oft mit reinem Choroform aus, bis dieses farblos bleibt.) Von der mischfarbenen Dithizonlösung mißt man die Absorption bei 510 mμ im Vergleich zu einer Blindlösung, die man mit 50 ml 0,8%iger Salpetersäure, 10 ml Pufferlösung und ebensoviel Dithizonlösung wie bei der Analysenprobe erhält. — Von jeder neuen Bromlösung ist ihr Bleigehalt unter Durchführung des ganzen Verfahrens zu ermitteln und bei der Mineralölanalyse abzuziehen. — *2. Komparatormethode.* Hierbei wird die Färbung der Dithizon-Bleiverbindung nicht objektiv gemessen, sondern in einem Hellige-Komparator mit der dafür in Betracht kommenden Farbglasskala subjektiv verglichen. Um eine einfarbige, nur die Dithizon-Bleiverbindung enthaltende Chloroformlösung zu erzielen, wird bei einem p_H-Wert zwischen 10,8 und 11,0 gearbeitet, wobei überschüssiges freies Dithizon größtenteils in die wäßrige Phase übergeht. — *Ausführung.* 45 g Benzin vermischt man mit 10 ml Diisobutylen und fügt nach und nach soviel von einer Bromlösung in Tetrachlorkohlenstoff (etwa 450 g in 500 ml) hinzu, daß wenigstens 4 min lang ein deutlicher Bromüberschuß bestehen bleibt. (Durch die Umsetzung des Diisobutylens mit dem Brom steigt die Temperatur und entwickelt sich ständig Bromwasserstoff, was die Zersetzung organischer Bleiverbindungen fördert.) Man gibt 30 ml Chloroform und 100 ml 1%ige Salpetersäure dazu,

[1] Analyt. Chemistry **29**, 190—195 (1957). Ethyl Corp., Detroit, Mich., u. Baton Rouge, La. (USA).

schüttelt 1 min und trennt unverzüglich (nach längstens 2—3 min) die organische Schicht ab, wäscht die wäßrige Lösung mit 25 ml frischem Chloroform, welches man danach verwirft, versetzt mit 50 ml Pufferlösung (50 g Ammoniumcitrat, 20 g Kaliumcyanid, 150 g wasserfreies Natriumsulfit, 800 ml Wasser und Ammoniak, D 0,90, bis zum Gesamtvolumen von 4 Litern) und 5 ml Chloroform, schüttelt durch, entfernt das Chloroform möglichst vollständig, überführt die wäßrige Schicht in ein „Komparatorrohr" (Kugelkolben von 250 ml Volumen, oben mit Schliffstopfen und unten mit angesetztem, etwa 100 mm langem Rohr von quadratischem Querschnitt, 13×13 mm), schüttelt mit 2 ml Dithizonlösung in Chloroform (24 mg/100 ml) durch und vergleicht, wenn sich das Chloroform in dem quadratischen Rohr gesammelt hat, die Farbe im Komparator. Daneben führt man mit denselben Reagentien eine Blindbestimmung durch. — Nach beiden Methoden sind die Ergebnisse bei Bleigehalten von 0—0,1 mg/kg auf etwa 10% reproduzierbar. — Manche von Natur aus in Erdölprodukten spurenweise vorkommenden organischen Bleiverbindungen scheinen auf die angegebene Weise mit Brom nicht zersetzbar zu sein. F. Neumann

G. R. Bond jr. und C. G. Harriz[1] schlagen *zur Bestimmung von Stickstoffspuren in Erdöldestillaten* vor, die im Erdöl enthaltenen Stickstoffverbindungen (Pyridin-, Chinolin- und Pyrrolderivate) zunächst durch Adsorption an einer Silicagelsäule zu absorbieren und dadurch von den Kohlenwasserstoffen zu trennen. Der Inhalt des Trennrohres wird schließlich nach Kjeldahl aufgeschlossen und das gebildete Ammoniak titriert. Auf diese Weise können Stickstoffmengen von 1—10 ppm auf ± 5% genau erfaßt werden. Bei Anwesenheit von Pyridin fallen die Ergebnisse zu tief aus, können aber durch Zugabe von Jod (vor der Adsorption) wesentlich verbessert werden. Auch bei Anwesenheit von Nitronaphthenen sind negative Fehler zu erwarten, da diese Verbindungen nach Kjeldahl nicht quantitativ aufgeschlossen werden. — *Arbeitsweise.* Das Adsorptionsrohr (4 mm Außendurchmesser, 120 cm Länge) wird mit 2,5—3 g Silicagel (100—200 mesh) gefüllt und zur Erzielung einer gleichmäßigen Füllung mit einem Vibrator geschüttelt. Dann schließt man das Rohr an den Vorratsbehälter an, beschickt diesen je nach Stickstoffgehalt des Erdöls mit 1—800 g Probe und regelt dann die Druckverhältnisse in der Apparatur, so daß etwa 10—20 ml Erdölprobe je Stunde durch das Adsorptionsrohr hindurchtreten. Viscose Öle werden vorher durch Zugabe von stickstofffreiem Naphtha verdünnt. Nach beendeter Adsorption schneidet man das Glasrohr mehrmals entzwei und gibt die Teile samt Inhalt in einen 800 ml-Kjeldahl-Kolben, der 20 g Kaliumpyrosulfat, 1,3 g Quecksilber und 35 ml konz. Schwefelsäure enthält und spült den Kolbenrand mit 20 ml konz. Schwefelsäure nach. Dann wird unter Umschütteln und magnetischem Rühren zum Sieden erhitzt und nach Erreichen des Klarpunktes noch 2 Std weitergekocht. Nach dem Erkalten und Verdünnen mit 400 ml Wasser setzt man einige Zinkgranalien, mehrere Siedesteinchen und 25 ml Natriumsulfidlösung zu, überschichtet unter Eiskühlung mit 115 ml 50%iger Natronlauge und destilliert das Ammoniak in 25 ml vorgelegte Borsäurelösung, die mit 5 Tropfen Methylrotindicator versetzt ist. Bei einem Destillationsvolumen von 130 ml kann die Destillation beendet werden. Die Titration der Vorlage erfolgt mit 0,01 n Schwefelsäure. G. Kainz

Zur polarographischen Bestimmung des elementaren Schwefels in Rohölen und Naphthaprodukten verwenden R. D. Obolencev, B. V. Aivasov und A. A. Ratovskaja[2] in Anlehnung an B. H. Eccleston, M. Morrison und H. M. Smith[3]

[1] Analyt. Chemistry **29**, 177—180 (1957). Houdry Process Corp., Marcus Hook, Pa. (USA).

[2] Ž. anal. Chim. **12**, 134—138 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Baschkir. Zweigstelle der Akad. Wiss. UdSSR.

[3] Analyt. Chemistry **24**, 1745 (1952); vgl. diese Z. **140**, 358 (1953).

als Grundelektrolyten ein Gemisch aus 50 Gewichts-%Benzol, 47% 90%igem Äthylalkohol, 2% Wasser, 0,3% Eisessig und 0,7% krist. Na-Acetat. In dieser Grundlösung lösen sich bis zu 10% der Naphthafraktionen. Obgleich die Lösungen 20 min mit Wasserstoff entlüftet werden, weisen die polarographischen Kurven (i_d in μA/E in V) Maxima auf, die durch den Restgehalt an O_2 verursacht sind. Die Verff. messen daher die Stufenhöhe (für die S-Bestimmung) nur bis zum Minimum und sehen diese Höhe als i_d an. Es zeigt sich nun, daß i_d für die verschiedenen Fraktionen verschiedene Werte hat. Für die Naphthafraktion 175—200° C ist i_d= 317 c, für die Fraktion 250—275° C ist i_d = 173 c, für die Fraktion 300—340° C ist i_d = 142 c, d. h. i_d fällt mit steigender Fraktionstemperatur. Bei der Bestimmung des freien Schwefels in Rohnaphtha kann die obige Grundlösung nicht verwendet werden, man löst daher die Öle im 4fachen Benzolvolum, hier ist i_d = 824 c, also dem Diffusionsstrom gleich: es werden auch keine Minima auf den Polarogrammen beobachtet. — Die maximal bestimmbare S-Menge beträgt 0,01 Gewichts-% S; bei größerem S-Gehalt muß die Naphthaprobe mit Benzol verdünnt werden. Die Empfindlichkeitsgrenze der Bestimmung liegt bei 0,002—0,008% S. Aliphatische Sulfide und Disulfide verzerren die Welle nicht, hingegen sind Mercaptane durch Ausschütteln mit $AgNO_3$-Lösung zu entfernen. A. v. Wilpert

F. W. Chapman jr. und R. M. Sherwood[1] verwenden *zur spektralphotometrischen Bestimmung kleiner Mengen von Halogenen in schweren Kohlenwasserstoffen und Katalysatoren die starke Absorption von Palladium(II)-halogenid.* Grundlage des Verfahrens ist der Aufschluß der *Erdölproben* nach der Dinatrium-Diphenylmethode[2], Auswaschen des Aufschlusses mit Wasser, Aufteilen des wäßrigen Auszuges in aliquote Teile zur Einzelbestimmung von Jodid (390 mμ), Bromid (230 mμ) und Chlorid (230 mμ). Für die Bestimmung der Bromide und Chloride wird Jodid durch vorsichtige Oxydation mit Braunstein, für die Chloridbestimmung Bromid und Jodid durch Kochen mit Bleidioxyd entfernt. — *Arbeitsvorschrift.* In einem 250 ml-Schütteltrichter werden 100 ml Schweröl mit 20 ml Dinatrium-Diphenylreagens[2] und 50 ml Benzol versetzt. Man schüttelt etwa 30 sec und läßt 15 min stehen. Dann wird zweimal mit je 10 ml Wasser und einmal mit 10 ml 0,1—0,2 n Essigsäure geschüttelt und noch einmal mit 10 ml Wasser nachgewaschen. Zu den vereinigten Extrakten gibt man 10 ml 15%ige H_2O_2-Lösung und dampft auf etwa 15 ml ein. Nach schwachem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure fügt man 1 ml Sodalösung (20 g/100 ml) hinzu und dampft im Platintiegel zur Trockne ein. *Kieselsäure-Aluminiumoxyd-Crackkatalysatoren* schmelzt man mit der 10fachen Menge Na_2CO_3, löst in verd. Schwefelsäure und behandelt weiter wie angegeben. Der Rückstand wird mit 10 ml Wasser aufgenommen, mit Schwefelsäure eben angesäuert und dann die Lösung zur Entfernung des Natriums durch einen Austauscher geschickt (10 g Amberlite IR-120, H-Form). Nach dem Auswaschen füllt man das Eluat (etwa 20 ml) in einen 25 ml-Meßkolben. Eine nebenher gehende Blindprobe durchläuft denselben Arbeitsgang. Zur Bestimmung der Extinktion gibt man von der Analysen- und Blindprobe 5 ml in zwei 10 ml-Meßkolben, fügt zu beiden Proben je 0,4 ml 5 n Schwefelsäure und verdünnt auf ungefähr 8 ml. Nach Zugabe von 0,4 ml Palladium(II)-sulfatlösung wird bis zur Marke aufgefüllt. [0,5 g Palladiumschwarz werden in 15 ml Salpetersäure (3:1) und 15 ml konz. Schwefelsäure durch mehrfaches Abrauchen bis zur völligen Entfernung der Salpetersäure gelöst und diese Lösung im 500 ml-Kolben mit 300 ml Wasser versetzt. Von dieser Lösung verdünnt man 1 ml auf genau 10 ml und mißt die Extinktion bei 390 mμ gegen reines Wasser. Aus diesem abgelesenen Wert berechnet man die Verdünnung der

[1] Analyt. Chemistry **29**, 172—176 (1957). Atlantic Refining Co., Philadelphia, Pa.

[2] Liggett, L. M.: Analyt. Chemistry **26**, 748 (1954); vgl. diese Z. **145**, 361 (1955).

Palladium(II)-sulfatlösung (300 ml), so daß bei einer Verdünnung von 1:10 dieser eingestellten Lösung die gegen reines Wasser gemessene Extinktion 0,15—0,17 beträgt.] Beide Lösungen — Probe und Blindprobe — werden bei 390 mμ gegen eine Lösung, die 0,4 ml 5 n Schwefelsäure und 0,4 ml der eingestellten $PdSO_4$-Lösung in 10 ml Wasser enthält, gemessen (Differenz = A_2). Die Extinktion der Probe wird dann noch bei 230 mμ bestimmt (A_1). (Ist A_1 größer als 0,7, muß für die nachfolgende Brombestimmung ein kleinerer Teil der Ausgangslösung genommen werden.) Zur Entfernung von Jod nimmt man von der Proben- und Blindlösung je 5 ml, gibt 0,2 ml 5 n Schwefelsäure und etwa 40 mg Braunstein hinzu und erhitzt 25 min auf 75—80° C. Man dekantiert nach dem Abkühlen in 10 ml-Meßkolben, wäscht mit Wasser nach, fügt 0,2 ml 5 n Schwefelsäure und 0,4 ml $PdSO_4$-Lösung hinzu und füllt zur Marke auf. Die Extinktion beider Lösungen wird bei 230 und 390 mμ gegen eine $PdSO_4$-Lösung gleicher Konzentration gemessen (s. oben, $A_{3\,230\,m\mu}$ und $A_{4\,390\,m\mu}$). Zur Entfernung des Broms nimmt man 40 mg Bleidioxyd an Stelle von Braunstein; sonst verfährt man wie bei der Jodentfernung und bestimmt wieder die Extinktion der Proben- und Blindlösung gegen eine $PdSO_4$-Lösung gleicher Konzentration bei 230 mμ (A_5). Zuletzt werden nochmals je 5 ml Probe- und Blindlösung mit etwa 40 mg Bleidioxyd erhitzt, nach der oben beschriebenen Vorschrift behandelt und beide Lösungen gegen Wasser bei 230 mμ gemessen (Aw). Für die Berechnung der zugehörigen Extinktion für Jodid, Bromid und Chlorid gelten folgende Gleichungen: Jodid: A_2—A_4, Bromid: A_3—A_5, Chlorid: A_5—Aw. Die Gehalte werden entsprechenden Eichkurven entnommen. Die relative Standardabweichung beträgt 5%. Die Verff. benutzten das Beckman DU-Spektralphotometer mit 1 cm-Küvetten. H. Specker

Zur Bestimmung von weniger als 10 ppm Chlor im Erdöl verbrennen J. G. Bergmann und J. Sanik jr.[1] entweder die Probe und fangen den gebildeten Chlorwasserstoff in Wasser auf oder reduzieren mit Natriumbiphenyl. Die nach beiden Methoden entstandenen Cl^--Ionen werden mit Quecksilberrhodanid und Eisenammoniumalaun umgesetzt. Die Konzentration des nach der Gleichung $2Cl^- + Hg(SCN)_2 + 2Fe^{3+} = HgCl_2 + 2Fe(SCN)^{2+}$ entstandenen komplexen Eisenrhodanids wird colorimetrisch gemessen. — *Ausführung.* 1. 20 ml der Probe verbrennt man in einem Gemisch aus 70% CO_2 + 30% O_2; die Strömungsgeschwindigkeit soll etwa 3 Liter/min betragen. Den gebildeten Chlorwasserstoff absorbiert man in Wasser, welches durch einen Ionenaustauscher (Amberlite MB-3) gereinigt worden ist. Die Lösung wird in einem 50 ml-Meßkolben zur Marke verdünnt. Eine gleichzeitig durchgeführte Blindprobe wird ebenfalls auf 50 ml aufgefüllt. — 2. 10—20 ml Erdöl schüttelt man 30 sec mit soviel Natriumbiphenyl, erhalten aus 14,5 g Natrium, 98 g Biphenyl und 480 ml Äthylenglykolmethyläther, daß die Farbe grün bleibt. Den Reagensüberschuß zerstört man mit 10 ml Wasser, schüttelt mit 20 ml Hexan, läßt die wäßrige Phase in einen Nickelbecher abfließen und wäscht mit 10 ml Wasser. In der wäßrigen Lösung stellt man mit konz. Salpetersäure p_H 10—12 ein, bringt zur Trockne und erhitzt 30 min auf 500—550° C. Den Rückstand löst man in möglichst wenig Wasser und verdünnt in einem 25 ml-Meßkolben zur Marke. Ein Blindversuch ist ebenfalls durchzuführen. — Zur colorimetrischen Bestimmung gibt man 20 ml der nach 1 oder 2 erhaltenen Lösung in einen 25 ml-Meßkolben, fügt 2 ml 0,25 m Ammoniumeisenalaunlösung in 9 n Salpetersäure und 2 ml einer gesättigten Lösung von Quecksilberrhodanid in Äthanol hinzu und verdünnt mit Wasser zur Marke. Nach 10 min mißt man die Lichtabsorption mit einer 5 cm-Zelle bei 460 mμ gegen eine Blindprobe. Die Werte erhält man aus einer Eichkurve.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 241—243 (1957). Standard Oil Co., Whiting, Ind. (USA).

L. Granatelli[1] verbrennt *zur Bestimmung von organisch gebundenem Chlor in Erdölfraktionen* die Substanz im Sauerstoff-Wasserstoffbrenner, absorbiert die Verbrennungsprodukte in Wasser und titriert die Lösung potentiometrisch mit Silbernitrat. 10—100 ppm Chlor können mit einer Genauigkeit von 2 ppm ermittelt werden. — *Ausführung.* Die Probe gelangt aus einer Wägebürette, die zum Schluß 1—2mal mit je 1 ml 2-Propanol nachgewaschen wird, in den Brenner. Durch Regulierung der Strömungsgeschwindigkeit von H_2 und O_2 wird eine Flammenhöhe von etwa 1 cm eingestellt. Die Verbrennungsprodukte werden durch eine Waschflasche, die 50 ml Wasser und 2 ml 2-Äthylhexanol enthält, gesaugt und gelangen anschließend durch ein Kühlgefäß und ein U-Rohr zur Vakuumpumpe. Alle Absorptions- und Kühlgefäße werden in Eiswasser gestellt. Während der Verbrennung läßt man soviel Luft, welche mit 10%iger Natronlauge und H_2SO_4—H_2O_2-Lösung (300 ml 3%iges Wasserstoffperoxyd + 2 ml konz. Schwefelsäure) gereinigt wird, durch die Apparatur strömen, daß ein Druck von etwa 1 cm aufrechterhalten wird. Zum Schluß wird die Apparatur mit Wasser ausgespült; die Waschwässer werden mit der Absorptionsflüssigkeit vereinigt. Die Lösung wird mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht, auf 20 ml eingedampft, mit 2 ml 6 n Schwefelsäure versetzt und bei 5° C mit 0,01—0,005 n Silbernitratlösung titriert. Als Elektroden wurden Silberdraht und eine Kalomelelektrode verwendet, die über eine Brücke mit einer gesättigten Lösung von KNO_3 in Agar verbunden waren. G. Denk

Zur Bestimmung von beigemischten Propylenderivaten im Äthylenoxyd und dessen Umwandlungsprodukten beschreiben V. S. Etlis und S. L. Belenkaja[2] ein Verfahren, das auf der Oxydation der entsprechenden Glykole zu Formaldehyd und Acetaldehyd und der quantitativen Bestimmung des Acetaldehyds beruht (Äthylenglykol gibt nur Formaldehyd als Oxydationsprodukt, aus 1 Mol Propylenglykol entstehen 1 Mol Formaldehyd und 1 Mol. Acetaldehyd). — *Analysengang.* In 40 ml eisgekühlte 4 n Salzsäure bringt man 2,5—4,0 g des Oxydgemisches, füllt auf 250 ml auf und entnimmt 25 ml in eine Ampulle, in die man noch 4 g $NaHCO_3$ bringt und die man zugeschmolzen 2 Std in ein siedendes Wasserbad stellt. Den Ampulleninhalt füllt man nach der Hydrolyse auf 100 ml auf, nachdem man mit konz. Salzsäure auf p_H 5—7 neutralisiert hat. Zur Oxydation bringt man einen aliquoten Teil mit nicht mehr als 0,05 g Glykol in das Reaktionsgefäß zusammen mit 15 ml einer 0,1 m Perjodsäurelösung und leitet 15 min unter Schütteln CO_2 oder N_2 ein; alsdann bringt man in das Reaktionsgefäß 4 g $NaHCO_3$ und leitet weiter $1^1/_2$Std den Gasstrom mit 150 ml/min ein. Der entstandene Formaldehyd wird aus dem Gasstrom in einer Waschflasche absorbiert, die eine 2%ige Glykokollösung in 10% Überschuß enthält und mit gesättigter Hydrogencarbonatlösung auf 10 ml aufgefüllt ist. 2 weitere Waschflaschen enthalten je 1 ml einer 5%igen Natriumhydrogensulfitlösung und 14 ml Wasser, in denen der Acetaldehyd adsorbiert wird. Den Inhalt der beiden letzten Waschflaschen bringt man nach beendigter Oxydation in einen 250 ml-Rundkolben, setzt 3 ml 0,5%ige Stärkelösung und zur HSO_3^--Oxydation tropfenweise 0,1 n Jodlösung bis zur Blaufärbung und wieder einige Tropfen Hydrogensulfitlösung zu, bis die Lösung entfärbt ist. Nach 5 min läßt man aus einer Mikrobürette 0,02 n Jodlösung zufließen, bis die Lösung wieder blau ist. Dann setzt man 10 ml einer gesättigten Hydrogencarbonatlösung zu und titriert mit 0,02 normaler Jodlösung. Vor Ende der Titration gibt man 10 ml Pufferlösung zu (4 g Borax + 5 g Na_2CO_3, mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt). Die nach dem Hydrogencarbonatzusatz verbrauchte Jodmenge rechnet man auf Acetaldehyd bzw. Propylenoxyd um. — Die Methode gibt konstant um 10% zu kleine Werte. Mit dem Korrektionskoeffizienten 1,1 erhält man auf ± 2% genaue Werte. W. Böhm

[1] Analyt. Chemistry **29**, 238—241 (1957). Amer. Oil Co., Texas-City, Tex. (USA).
[2] Zavodskaja Laborat. **23**, 163—165 (1957) [Russisch].

Zur Bestimmung von Harnstoff-Formaldehydharz in Anstrichstoffen erhitzen M. H. Swann und G. G. Esposito[1] das Material mit Kaliumhydroxyd in Glykol, wobei sich aus der Harnstoffkomponente quantitativ Ammoniak abspaltet, dessen Menge auf bekannte Weise durch Destillation und Titration ermittelt wird. — *Ausführung.* Zu einer 0,2—0,4 g Harnstoff-Formaldehydharz enthaltenden Einwaage fügt man 25 ml einer 14%igen Lösung von Kaliumhydroxyd in Äthylenglykol, erhitzt innerhalb 30 min zum Sieden und läßt 1 Std kochen. Während der ganzen Zeit saugt man durch das Kochgefäß (250 ml-Erlenmeyer-Kolben) Luft, welche vorher durch eine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure, nachher durch eine zur feineren Luftverteilung mit einer Glasfritte versehene Waschflasche mit 100 ml 0,1 n Schwefelsäure hindurchgeht. Zuletzt titriert man mit 0,1 n Natronlauge zurück. — Bei reinen Harnstoff-Formaldehydharzen stimmen die Ergebnisse mit den nach Kjeldahl erhaltenen überein. Der Vorteil der neuen Methode liegt darin, daß man den Schwefelsäureaufschluß spart und daß Melamin-Formaldehyd-, Polyamid- und Butadien-Acrylnitril-Kopolymerharze hierbei nicht miterfaßt werden. F. Neumann

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Zur photometrischen Bestimmung von 8-Hydroxychinolin-Kaliumsulfat (I) in Salben und Suppositorien benutzt H. Klaus[2] dessen Eigenschaft, mit Eisennitrat, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (II) einen blaugrün gefärbten Komplex zu bilden. — *Eichkurve.* Man bringt Mengen zwischen 10 und 25 mg I jeweils in einen 100 ml-Meßkolben, löst in Wasser, fügt eine bestimmte Menge II-Lösung zu, füllt mit Wasser auf 100 ml auf und bestimmt mit Filter S 66 im Pulfrich-Photometer die Extinktion der 1 cm-Schicht. Bei den genannten Konzentrationen wird das Beer-Lambert-Gesetz erfüllt. — *Ausführung.* Man löst eine in einen Kolben genau eingewogene Menge Salbe oder Suppositorien, ggf. unter vorsichtigem Erwärmen, in Äther, fügt 20 bis 30 ml (im Original heißes? d. Ref.) Wasser zu, schüttelt längere Zeit kräftig und überführt den Inhalt des Kolbens durch Nachspülen mit kleinen Mengen Wasser quantitativ in einen Scheidetrichter. Nach nochmaligem Durchschütteln und Absetzen gibt man die I-haltige, gelblich gefärbte Wasserschicht in einen 100 ml-Meßkolben, schüttelt die Ätherlösung so oft mit kleinen Mengen Wasser aus, bis dieses mit II-Lösung keine Farbreaktion mehr zeigt und verfährt weiter wie oben angegeben. Der mittlere Fehler beträgt für Salben ± 3,9%, für Suppositorien ± 5,5%. K. Söllner

Alkaloide. *Zur Bestimmung von Ephedrin und anderen Basen mit Hilfe von Natriumtetraphenyloborat* haben W. Keller und F. Weiss[3] gravimetrische[4] und maßanalytische Methoden[5,6,7] überprüft und empfehlen schließlich das von F. L. Hahn[7] zur Kaliumbestimmung angegebene Verfahren, das auf Grund der Zuverlässigkeit und der Schnelligkeit in der Durchführung den gravimetrischen und acidimetrischen Verfahren überlegen ist. Das Verfahren beruht auf der Titration der Tetraphenyloborionen in acetonisch-wäßriger Lösung mit $AgNO_3$-Maß-

[1] Analyt. Chemistry **28**, 1984 (1956). Aberdeen Proving Ground, Md. (USA).
[2] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **95**, 429—432 (1956). Univ. Leipzig.
[3] Pharmazie **12**, 19—24 (1957). Humboldt-Univ. Berlin.
[4] Schultz, O. E., u. Mitarb.: vgl. diese Z. **141**, 302 (1954).
[5] Flaschka, H., A. Holasek und A. M. Amin: vgl. diese Z. **144**, 314 (1955).
[6] Rüdorff, W., und H. Zannier: vgl. diese Z. **147**, 67 (1955).
[7] Hahn, F. L.: diese Z. **145**, 97 (1955).

lösung unter Verwendung von Kaliumchromat als Indicator. Die Titration verläuft wie eine Halogentitration nach MOHR und kann nur in neutraler Lösung durchgeführt werden. — *Arbeitsweise.* 10—50 mg der Probe werden in 20—50 ml Wasser gelöst. Die Lösung wird auf p_H 4—5 eingestellt, auf 40—50° C erwärmt und langsam unter ständigem Rühren mit einer 0,1 m wäßrigen, klar filtrierten Lösung von Natriumtetraphenyloborat als Fällungsreagens versetzt (die Reagensmenge ist so zu bemessen, daß nach vollständiger Fällung des Alkaloids die Lösung in bezug auf freies Reagens noch etwa 0,007 m ist). Nach 1 Std wird der Niederschlag mit Hilfe eines Filterstäbchens abfiltriert und mit kaltem Wasser, das auf 100 ml 3 ml der Reagenslösung und 0,5 ml Eisessig enthält, halogenionenfrei gewaschen. Die Reste der Waschflüssigkeit werden mit wenig kaltem Wasser (1—5 ml) unter scharfem Absaugen aus dem Niederschlag entfernt, der Niederschlag wird mit Aceton vom Stäbchen gelöst und die erhaltene Lösung nach Zugabe einiger Tropfen Indicatorlösung (0,5% Kaliumchromat in 50%igem Aceton) mit einer 0,05 n Lösung von Silbernitrat in 50%igem Aceton bis zum Farbumschlag des Indicators titriert. Es entsteht eine milchige Suspension. Der Farbumschlag nach Rosa ist auf einen Tropfen genau zu erkennen. Nach den mitgeteilten Analysenzahlen beträgt die Genauigkeit der Methode einige Zehntel Prozente. Versuche, Alkaloide in galenischen Zubereitungen zu bestimmen, verliefen unterschiedlich. Ephedrin ließ sich in Lösungen, Pulvern und Tabletten z. B. neben Acetylsalicylsäure oder Phenacetin gut bestimmen. Bei Alkaloidbestimmungen in Tinkturen und Extrakten wurden jedoch durchweg zu hohe Werte erhalten und die Niederschläge waren oft unfiltrierbar. — Gleichzeitig wurde von den Verff. eine Überprüfung der quantitativen *Erfassung von Kaliumionen in pharmazeutisch gebräuchlichen Kaliumsalzen* vorgenommen. Die Analysenergebnisse waren nur bei Anwendung reiner Reagentien auf 0,1 mg genau.

K. MACHNER

Eine zweidimensionale papierchromatographische (p-chr) Methode zur Trennung der Mutterkornalkaloide beschreiben R. SCHINDLER und A. BÜRGIN[1]. Man zieht einen 33 × 36 cm großen Bogen Schl. & Sch.-Papier Nr. 2043a durch eine 5 v/v%ige Lösung von Dow Corning Silicone Nr. 1107 in Cyclohexan, trocknet ihn an der Luft, dann 1 Std bei 110° C, extrahiert ihn zur Entfernung des nicht chemisch gebundenen Silicons nach Art eines Durchlauf-P-chr 8 Std mit 6%iger Ameisensäure-Chloroformlösung und trocknet wieder. Dann zieht man den Bogen durch eine Ameisensäure-Acetonmischung 6 : 4, hängt ihn 10 min an die Luft und bringt ihn anschließend in die Chromatographierkammer. Nach 2—7 min trägt man die Alkaloide, deren Komponenten in Mengen von 10—20 μg vorliegen sollen, in Dichloressigsäure-methylester gelöst, auf den Startpunkt auf und entwickelt mit Chloroform-Ameisensäure 9 : 1. Sollen *Ergocristin, Ergokryptin* und die *Ergotiningruppe* bestimmt werden, so läßt man die mobile Phase 14 cm weit wandern, zur Bestimmung von *Ergocornin*, der *Ergotamin-* und der *Ergotaminingruppe* soll die Lösungsmittelfront 22 cm weit vorgedrungen sein. Durch UV-Bestrahlung des 15 min an der Luft getrockneten P-chr ermittelt man die Lage der einzelnen Alkaloidgruppen und schneidet die entsprechenden Streifen quer zu der bisherigen Laufrichtung in einer Breite von 12 cm aus. Die Streifen werden in einem Exsiccator bei 15—20 mm Hg-Druck 2 Std über Natronkalk getrocknet, bis nahe an die Startlinie in eine 10%ige Lösung von Dimethylphthalat in Isopropyläther getaucht und senkrecht zum Wasserzeichenpfeil nach dem Verfahren von A. STOLL und A. RÜEGGER[2] mit Wasser-Formamid als mobiler Phase entwickelt, bis die Lösungsmittelfront 27 cm weit gewandert ist. Zweckmäßig läßt man ein bekanntes Alkaloid als

[1] Helv. chim. Acta **39**, 2132—2136 (1956); Univ. Bern.

[2] Helv. chim. Acta **37**, 1725 (1954); vgl. diese Z. **148**, 458 (1955/56).

Bezugssubstanz mitlaufen. Die Arbeiten sollen bei künstlichem Licht und in der verdunkelten Chromatographierkammer durchgeführt werden. K. Söllner

In einem Beitrag zur mikroskopischen Untersuchung und Identifizierung von Ergothionein berichten A. Kornhauser und M. Perpar[1] über die Prüfung des reinen Präparates nach den Koflerschen Thermomikromethoden. Die Kristalle verfärben sich bei 220° C und verkohlen bei etwa 250° C, der eutektische Fp mit Salophen liegt bei 181—182° C, mit Dicyandiamid bei 178—179° C. Aus Methanol, Pyridin und Äthylacetat-Methanol (1 : 1) kristallisiert Ergothionein in langen Nadeln, die in strahlenförmigen Aggregaten angeordnet sind. Kristalloptische Daten sind im Original angegeben. Eva Neuhaus

Die colorimetrische Bestimmung von Rauwolfia-Alkaloiden (R-A) in pharmazeutischen Zubereitungen mittels Ammonium-Reineckats empfiehlt H. Wunderlich[2]. Man verreibt die Tabletten oder Dragees, die zwischen 2 und 10 mg R-A enthalten sollen, fein mit Seesand und extrahiert das Pulver unter Filtration mit einer Mischung von 40 T. Methanol, 30 T. 15%iger Essigsäure und 30 T. Wasser, bis 10 ml Extrakt erhalten werden. Diesen erwärmt man auf einem siedenden Wasserbad, um den größten Teil des Methanols zu entfernen, wobei jedoch das Auftreten einer Trübung vermieden werden muß. Nach dem Abkühlen fügt man unter Schütteln 10 ml Äther zu, kühlt mit Eiswasser, gibt 3 ml 2%iger filtrierter Ammoniumreineckatlösung zu und läßt ohne Umschütteln 40 min lang in Eiswasser stehen. Dann saugt man durch einen G 4-Filtertiegel ab, wäscht den Niederschlag 2 mal mit je 5 ml Äther, löst den Komplex mit Methanol aus der Fritte und füllt die Lösung auf 10 ml auf. Die Extinktion dieser Lösung ermittelt man im Pulfrich-Stufometer in einer 1 cm-Küvette mit Filter S 42. Die Standardkurve stellt man auf analoge Weise unter Verwendung von R-A-Lösungen bekannter Konzentrationen her.

Die Bestimmung des Reserpin(Rp)-Gehaltes von Rauwolfiawurzel unter Einsatz geringer Drogenmengen läßt sich nach D. A. A. Kidd und P. G. W. Scott[3] mittels Gegenstromverteilung durchführen. 50 g Wurzelpulver werden mit Methanol extrahiert, die Lösung wird eingeengt, der Rückstand in 30 ml 1 n Essigsäure gelöst, die Fettsubstanzen werden mit n-Hexan entfernt, mit Ammoniak behandelt, der Niederschlag filtriert, abwechselnd mit Essigsäure und Chloroform extrahiert und der letzte Chloroformextrakt zu einem braunen Pulver eingetrocknet. Man wägt 100—130 mg des feingepulverten Wurzelextraktes in 6,25 ml Chloroform, verdünnt mit Äther auf 25 ml und zentrifugiert. Dann bringt man 20 ml des Zentrifugates in einen halbautomatischen Gilson-Wright-Apparat mit 15 Röhren, der mit einer stationären Phase von p_H 3,1, bestehend aus einer Lösung von 16,3 g Citronensäure und 16,1 g Dinatriumhydrogenphosphat in 1 l Wasser beschickt ist, und extrahiert mit der mobilen Phase aus 250 ml Chloroform und 750 ml Äther nach der im Original beschriebenen Technik. Die quantitative Bestimmung des Rp erfolgt durch Messung der UV-Absorption bei 268 mμ, anschließend kontrolliert man den Reinheitsgrad des Alkaloides papierchromatographisch auf Whatman Nr. 20-Papier durch Entwicklung mit einer Lösung von 10% Essigsäure + 5% Natriumacetat, die mit Di-n-butyläther gesättigt ist, oder durch 4stündige Elektrophorese auf Whatman Nr. 31-Papier extra dick in 3 n Essigsäure bei 400 V und 10 mA. Die Sichtbarmachung des Alkaloides erfolgt in beiden Fällen durch Fluorescenz im UV-Licht. K. Söllner

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 80—84. Univ. Ljubljana (Jugoslawien).

[2] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **96**, 68—71 (1957). Inst. Arzneimittelprüf. Radebeul-Dresden.

[3] J. Pharmacy Pharmacol. **9**, 176—180 (1957). May and Baker Ltd., Dagenham, Essex (England).

Antibiotica. *Über eine colorimetrische Methode zur Bestimmung von Chloramphenicol* berichtet F. M. Freeman[1]. Als Reagens dient das schon früher[2] zur Bestimmung von Nitroverbindungen mit Erfolg angewendete Gemisch von Dimethylformamid und Tetraäthylammoniumhydroxyd. Das Gemisch gibt aber mit Chloramphenicol je nach Konzentration gelbe bis orangerote Färbungen, in heißer Lösung auch grüne, über blau nach rot wechselnde Farben, die indes dem Beerschen Gesetz nicht folgen. Im Gegensatz dazu erhält man stabile rote Färbungen, sobald das verwendete Dimethylformamid geringe Mengen Aceton enthält. Die Färbung befolgt dann das Beersche Gesetz und ist empfindlicher als in Abwesenheit von Aceton. Zum mit der ersten Absorptionskurve (ohne Aceton) gemeinsamen Maximum bei etwa 420 mμ tritt dabei ein weiteres bei ungefähr 520 mμ. Die Acetonmenge ist insofern von Einfluß, als die Färbung bis etwa 100 μg Aceton/10 ml Dimethylformamid annähernd linear zunimmt, so daß eine indirekte Acetonbestimmung auf diese Weise ebenfalls möglich ist. Andererseits entsteht bei zu großen Acetonmengen in alkalischer Lösung mit Dimethylformamid eine die Bestimmung störende Gelbfärbung. Das Farbmaximum ist nach etwa 10 min erreicht. Die optimalen Bedingungen hinsichtlich Reaktionszeit und Reihenfolge der Reagenszusätze enthält die folgende *Arbeitsvorschrift.* In einem trockenen Reagensglas gibt man zu einer Mischung von 10 ml Dimethylformamid und 0,2 ml 0,1%iger Acetonlösung in Dimethylformamid 0,1 ml wäßrige 25%ige Tetraäthylammoniumhydroxydlösung. Man mischt vorsichtig und pipettiert in diese Lösung ein definiertes Volumen Chloramphenicollösung, das etwa 0,1—0,15 mg Chloramphenicol entsprechen soll. Man eicht mit bekannten Mengen Chloramphenicol und mißt Proben sowie einen Blindwert nach 10 min bei 520 mμ in 1 cm-Küvetten. K. Gassner

Die konduktometrische Titration der wasserlöslichen Penicillin(Pc)salze und von Procain-Pc führen J. Doskočil und H. Pařízková[3] mittels N,N-Dibenzyläthylendiamin(DBED)-Diacetat durch. Zur Bereitung der 0,02 m Maßlösung kristallisiert man DBED-Diacetat 2mal aus Wasser um, löst 7,2086 g des gereinigten Salzes in 1 Liter Wasser und stellt konduktometrisch auf reines Kaliumsalz des Pc ein. — *Ausführung.* Man legt etwa 0,004 molare Pc-Lösungen vor und titriert bei Zimmertemperatur unter Verwendung der Meßbrücke Philoskop GM 4144 mit Generator für Wechselspannung von der Frequenz 1000 s/sec und Zelle Typ GM4221 (Gefäßkonstante 1,45). Die DBED-Diacetatmaßlösung trägt man in so kleinen Anteilen ein, daß vor und nach dem Äquivalenzpunkt etwa je 10 Ablesungen gemacht werden können, wobei es zweckmäßig ist, einige Impfkristalle DBED-Pc in den Titrationsansatz zu bringen. Die Verbindungslinie der Meßwerte vor und nach dem Neutralisationspunkt ergibt je eine Gerade. Diese schneiden sich im Äquivalenzpunkt, der aus dem Diagramm (s. Original) abgelesen werden kann.
K. Söllner

Über eine mikrobiologische Methode zur Bestimmung von Penicillin in Futtermitteln berichten J. S. Simpson und K. A. Lees[4]. Es handelt sich um eine Modifikation der üblichen Bestimmung von Penicillin im Plattenverfahren mit Bacillus subtilis, bei der 5 Einheiten (E) Penicillin/g die unterste Erfassungsgrenze darstellen. Wenn man statt dessen Sarcina lutea (N. C. I. B. 8553) benutzt, lassen sich noch 0,1 bis 0,05 E/ml mit $\pm$ 10% Abweichung bestimmen. Als günstiges Extraktionsmittel hat sich 25 Vol-%ige Acetonlösung in Phosphatpuffer von p_H 7,5 ergeben. Man schüttelt eine etwa 1 E Penicillin enthaltende Menge Futtermittel, z. B. 20 g, mit

[1] Analyst **81**, 299—301 (1956). E. R. Squibb & Sons, Liverpool (Großbrit.).
[2] Freeman, F. M.: Analyst **80**, 520 (1955); vgl. diese Z. **153**, 159 (1956).
[3] Pharmazie **11**, 732—735 (1956). Forsch.-Inst. Antibiotica, Roztoky bei Prag.
[4] Analyst **81**, 562—565 (1956). Glaxo Lab., Mddx und Stoke Poges, Bucks.

50 ml 1 Std, läßt absetzen und stellt mit 10 ml Überstand Verdünnungen von 0,1 und 0,05 E her. Die Bestimmung erfolgt in einem Medium aus 1,5 g Lab Lemco (Oxoid), 3,0 g Hefeextrakt (Bacto), 6,0 g Pepton (Bacto), 1,0 g Dextrose p. a. und 12,5 g Agar (Davis), die mit Wasser auf 1 Liter aufgefüllt werden.

E. Müller, Würzburg

Für die Bestimmung von Neomycin B (NB) und C (NC) in Neomycinsulfat entwickelten A. A. Brooks, A. A. Forist und B. F. Loehr[1] ein kombiniertes Verfahren, das auf folgenden Tatsachen beruht: a) die optische Drehung bei 25° C von NB beträgt + 83,2°, die von NC unter den gleichen Umständen + 120,8°; b) die bei Einwirkung von konz. Schwefelsäure erfolgende Hydrolyse von NB bzw. NC ergibt für beide Antibiotica verschiedene Furfurolwerte, die auf Grund ihrer Absorptionsmaxima für Licht von 277 mμ gemessen werden können. Durch Einsetzen der gefundenen Werte in die im Original angeführten Gleichungen ist es möglich, den Gesamtgehalt einer neomycinhaltigen Lösung mit einer Genauigkeit von 2%, den Anteil von NB in N-sulfat mit 5% Fehlerbreite zu ermitteln. Da die optische Drehung von NB bzw. NC stark temperaturabhängig ist, kann die Methode dahingehend abgeändert werden, daß die optische Drehung der Antibiotica bei 75° C gemessen wird (experimentelle Angaben im Original).

Zur colorimetrischen Bestimmung von Erythromycin (Em) ohne Störung durch dessen Zersetzungsprodukte geben K. Kakemi, T. Uno und H. Yamashina[2] folgendes colorimetrische Verfahren an. Man versetzt die wäßrige Em-Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, so daß deren Endkonzentration 0,1 n ist, alkalisiert den Reaktionsansatz nach 30 min langem Stehen bei 25° C, erhitzt ihn 5 min auf 100° C, extrahiert nach dem Abkühlen mit Chloroform und schüttelt den Chloroformauszug mit einer gesättigten wäßrigen Lösung von Borsäure und Methylorange durch, worauf dieser eine gelbe Farbe annimmt. Schüttelt man nach der Abtrennung der wäßrigen Phase die gelbe Chloroformlösung mit 1 n Schwefelsäure, so färbt sich diese rot. Der hierbei entstandene Farbstoff ist beständig und besitzt ein Absorptionsmaximum bei 508 mμ, dessen Messung für die spektrophotometrische Ermittelung von Em benutzt werden kann. Abbauprodukte von Em geben diese Farbreaktion nicht.

K. Söllner

Zur chemischen Wertbestimmung von Tetracyclin werden von H. Vogt[3] verschiedene Farbreaktionen erprobt. So gibt Tetracyclin mit Titan(III)-chlorid die für 1-Enol-3-Keto-Gruppierungen spezifische orangerote Farbreaktion, die jedoch unbeständig ist und nicht quantitativ ausgewertet werden kann. Hingegen kommt mit Zirkoniumoxychlorid in Methanol eine Gelbfärbung zustande, die allerdings auch von den Substitutionsprodukten des Tetracyclins, dem Aureomycin (16-Chlortetracyclin) und Terramycin (12-Hydroxytetracyclin) gegeben wird. Eine Unterscheidung gelingt jedoch mit Diazobenzolsulfonsäure; Tetracyclin ist an der Rotfärbung erkennbar und auch quantitativ bestimmbar, während die beiden anderen Wirkstoffe Gelbfärbung zeigen. — *Arbeitsweise. a) Mit Zirkoniumoxychlorid.* 1,5 bis 4 ml methanolische Tetracyclinhydrochloridlösung, die 0,15—0,40 mg Wirkstoff enthalten soll, wird in einem Meßkolben mit 1 ml 2%iger methanol. Zirkoniumoxychloridlösung versetzt und mit 60%igem Methanol bis zur 10 ml-Marke aufgefüllt. Nach 30 min wird die entstandene Gelbfärbung im Pulfrich-Photometer mit Filter S 42 gegen eine Reagenslösung ohne Wirkstoff gemessen. Das Beersche

[1] Analyt. Chemistry **28**, 1788—1790 (1956). The Upjohn Co., Kalamazoo, Mich.

[2] J. pharmac. Soc. Japan **76**, 1116—1118 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.-fass. refer.) Univ. Kyoto (Japan).

[3] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **61**, 502—508 (1956). Univ. Kiel.

Gesetz ist erfüllt. — *b) Mit Diazobenzolsulfonsäure.* 1—5 ml Tetracyclinhydrochloridlösung, die 0,1—0,5 mg Wirkstoff in Wasser gelöst enthalten, werden mit 0,1 ml 2n Natriumcarbonatlösung und 10 ml Diazobenzolsulfonsäurelösung (Pharmac-Internat. I) versetzt und mit Wasser auf 20 ml ergänzt. Nach 30 min Stehen wird die gebildete Rotfärbung im PULFRICH-Photometer mit Filter S 42 gemessen.
G. KAINZ

K. KAKEMI, T. UNO und T. MIYAKE[1] bestimmen *Chlortetracyclin* durch 45minutiges Erhitzen wäßriger Lösungen bei 30° C mit Aminopyrin, Natriumhydroxyd und Kaliumhexacyanoferrat(III), Ansäuern mit Essigsäure, Ausschütteln mit Amylacetat und Messen der optischen Dichte der Amylacetatschicht bei 564 mμ. Der Fehler beträgt weniger als 2%, wenn nicht mehr als 20% Oxytetracyclin und Tetracyclin vorhanden sind. Biologische Prüfung und chemische Analyse nach vorstehender Methode, durchgeführt an teilweise zersetzten Lösungen, geben gute Übereinstimmung.
W. FISCHER

Colorimetrische Methoden zur Bestimmung von Tetracyclinen in Konzentrationen von 0,001—0,0001 g/ml beschreibt A. FOUCHET[2]. *Aureomycin und Tetracyclin.* Man versieht Röhren von 1 cm Durchmesser und 10 cm Länge mit einer Eichmarke für 3 ml, füllt 2 ml 50%ige Zinkchloridlösung (0,66 g/ml) ein, gibt einige Zehntel Milliliter der Analysenlösung zu und erhitzt 10 min im siedenden Wasserbad. Nach dem Abkühlen ergänzt man mit Wasser auf 3 ml und bestimmt die Extinktion der orangefarbenen Lösungen im Colorimeter von JOBIN-YVON oder im PULFRICH-Photometer. Durch Vergleich mit gleichbehandelten Lösungen der Antibiotica bekannter Konzentration wird der Gehalt der zu testenden Lösungen ermittelt. — *Terramycin.* Man erwärmt in einem Platin- oder Porzellantiegel 2 ml 70%ige Zinkchloridlösung, bis sich auf der Oberfläche eine schwache Haut bildet, tropft einige Zehntel Milliliter der zu analysierenden Lösung zu und erwärmt nochmals 1 min. Dann überführt man den Ansatz in eine geeichte Röhre, ergänzt mit Wasser auf 3 ml und bestimmt photometrisch die Lichtabsorption der amethystfarbigen Lösung (Absorptionskurven der drei Antibiotica zwischen 4200 und 7200 Å im Original).
K. SÖLLNER

Ein polarometrisches Bestimmungsverfahren von 3,4-(1′,3′-Dibenzyl-2′-keto-imidazolido)-1,2-trimethylen-thiophenium-D-camphersulfonat (Arfonad „Roche“) gründet J. KRÁČMAR[3] darauf, daß Arfonad mit Pikrinsäure in der Pufferlösung nach Britton-Robinson (p_H 5,0—7,5) einen kristallinischen schwerlöslichen Niederschlag (Monopikrat) bildet. — *Ausführung.* Etwa 25—50 mg Arfonad werden genau abgewogen und in 15—25 ml Pufferlösung gelöst. Dann titriert man bei einer angelegten Spannung von — 0,4 Volt unter Verwendung der Quecksilbertropfelektrode als Kathode und der gesätt. Kalomelelektrode als Anode mit 0,01 m Pikrinsäurelösung. Nach jeder Zugabe wird die Lösung 5—8 min gerührt. 1 ml 0,01 m Pikrinsäurelösung entspricht 0,0059678 g Arfonad. Der Bestimmungsfehler beträgt ± 1%. Die Methode wurde zur Bestimmung des Wirkstoffgehaltes in der Injektionslösung Arfonad „Roche“ angewandt.
Z. STEJSKAL

---

[1] J. pharmac. Soc. Japan **76**, 903—906 (1956) [Japanisch]. [Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Kyoto (Japan).

[2] Ann. pharmac. franç. **14**, 553—555 (1956). École Med. Pharm., Angers (France).

[3] Českoslov. Farmac. **5**, 578—579 (1956) [Tschechisch]. (Mit dtsch. und engl. Zusammenfassung.) Staatsanstalt für Arzneimittelkontrolle Prag.